

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN BARON

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE : Recherches expérimentales sur l'inflammation
de quelques mélanges gazeux combustibles.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

11 FÉV. 1938

Soutenues le

1938 devant la Commission d'examen :

MM. TRAVERS *Président,*

COURTOT }

LAFFITTE. } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1937

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN BARON

INGÉNIEUR CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE : Recherches expérimentales sur l'inflammation
de quelques mélanges gazeux combustibles.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 1938, devant la Commission d'examen

MM. TRAVERS.....	<i>Président,</i>
COURTOT.....	} <i>Examineurs.</i>
LAFFITTE.....	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1937

UNIVERSITÉ DE NANCY.

FACULTÉ DES SCIENCES.

MM.

Doyen..... CORNUBERT.

Assesseur..... HUSSON.

Doyen honoraire.... LEAU.

Professeurs honoraires CARTAN, BLAISE, GUYOT, DARMOIS (E.), GUTTON, GROZE, YAVON, DARMOIS G., RAYBAUD, BOURION, CUËNOT, GAIN, LEAU.

Maîtres de conférences honoraires { FÉRÉE, DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL, RAUX.

Secrétaire honoraire.. BERTRAND.

<i>Professeurs</i>	MAUDUIT.....	Électrotechnique.
	HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
	FALLOT.....	Géologie.
	TRAVERS.....	Chimie industrielle.
	CORNUBERT.....	Chimie organique.
	COURTOT.....	Chimie tinctoriale.
	LONGCHAMBON...	Minéralogie.
	BOUIN.....	Zoologie appliquée.
	DE MALLEMANN...	Physique.
	LAFFITTE.....	Chimie minérale.
	CHEVALLIER.....	Physique.
	URION.....	Chimie.
	DELSARTE.....	Analyse supérieure.
	DUBREIL.....	Calcul différentiel.
	REMY.....	Zoologie.



<i>Maîtres de conférences</i> {	DIEUDONNÉ.....	Mathématiques.
	CHALOT.....	Botanique.

Secrétaire M. LAPOINTE.

À LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

À LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE

Tombé au champ d'honneur le 24 octobre 1918

À MA MÈRE

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION
ET DE RECONNAISSANCE

À MA FEMME

À MON MAÎTRE

MONSIEUR PAUL LAFFITTE

PROFESSEUR À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

HOMMAGE

DE PROFONDE GRATITUDE

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR L'INFLAMMATION

DE QUELQUES MÉLANGES GAZEUX COMBUSTIBLES

INTRODUCTION.

I. — Définitions et historique*.

Quand un mélange d'un gaz ou d'une vapeur combustible avec un gaz comburant se trouve dans des conditions telles que la vitesse de la réaction ne soit pas infiniment petite, la chaleur dégagée par la réaction (l'oxydation d'un combustible étant une réaction exothermique) élève la température du mélange à condition que les pertes de chaleur par conductibilité et rayonnement soient inférieures à la chaleur dégagée par la réaction. La vitesse de la réaction augmentant avec la température, le mélange s'échauffera d'autant plus qu'il aura été porté à une température initiale plus haute et pour une température initiale suffisamment élevée, la vitesse de la réaction augmentant constamment, il se produira une combinaison excessivement rapide des gaz, accompagnée d'une augmentation momentanée de pression et de température, susceptible de rendre les gaz lumineux : c'est l'inflammation. La température la plus basse à laquelle il faut porter initialement le mélange pour qu'à la suite de l'élévation de température due à l'oxydation lente, se produise cette combustion vive est la *température d'inflammation* du mélange. Le temps écoulé entre le moment où les gaz sont portés à cette température et le moment où l'inflammation se produit est le *retard à l'inflammation*.

La théorie cinétique classique explique ainsi le phénomène de l'inflammation : l'énergie dégagée par la réaction sert à échauffer le mélange et l'élévation de température obtenue augmente la vitesse de réaction suivant la loi exponentielle :

$$W = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}.$$

formule dans laquelle A est une constante, E l'énergie d'activation R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

L'augmentation de la vitesse de réaction provoque une nouvelle

(*) Les nombres entre parenthèses renvoient à l'index bibliographique placé à la fin du mémoire.

augmentation de température et ainsi de suite. Si les pertes de chaleur à travers les parois du récipient ne compensent pas cet auto-échauffement du mélange, la vitesse de la réaction augmente dans de grandes proportions et conduit finalement à l'explosion. La courbe $W = f(t)$ de la vitesse de la réaction en fonction du temps est alors une exponentielle (fig. 1). Dans le cas où les pertes de chaleur par les parois sont égales au dégagement de chaleur de la réaction dQ/dt , la réaction peut atteindre au bout d'un certain temps une vitesse sensiblement constante jusqu'à consommation totale des produits initiaux (fig. 2).

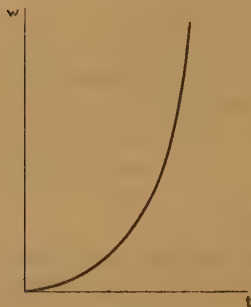


Fig. 1.

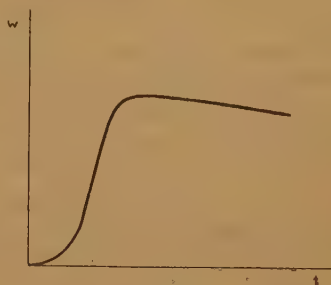


Fig. 2.

Jusqu'à ces dernières années, le nombre de réactions qui obéissent à ces lois de la théorie cinétique classique était beaucoup plus grand que celui des réactions en contradiction avec elle. Celles-ci étaient alors interprétées de façon plus ou moins nette en faisant intervenir diverses causes perturbatrices. Mais à la suite de recherches faites par des techniques très précises et très soignées, un nombre de plus en plus grand de faits expérimentaux, dans lesquels la vitesse de réaction apparaît sous la forme d'une fonction de la pression et de la température (souvent très compliquée et discontinue), n'ont pu être expliqués par cette théorie cinétique classique. C'est l'étude systématique de ce groupe de réactions qui a conduit à l'élaboration d'une nouvelle théorie cinétique : *la théorie des réactions en chaînes*.

C'est Bodenstein (5) qui a introduit pour la première fois l'idée de chaîne, à propos du rendement quantique anormalement élevé de la réaction photochimique de synthèse de l'acide chlorhydrique. Puis les travaux de Christiansen et Kramers (11, 12) sur

la décomposition de l'anhydride azotique, de Bäckstrom (3) sur l'oxydation du sulfite de sodium et de la benzaldéhyde ont montré l'analogie entre les réactions photochimiques et les autres. Dans le premier cas, les chaînons primaires de la réaction sont formés par absorption de quanta de lumière, dans le second cas, par suite des chocs entre molécules qui possèdent une grande réserve d'énergie.

En 1928, à Oxford et à Léninegrad indépendamment, une série de phénomènes nouveaux en contradiction formelle avec la théorie cinétique classique a été caractérisée et étudiée, d'une part par Hinshelwood (37 à 43) et d'autre part par Semenoff (77 à 79) ainsi que par leurs collaborateurs. C'est à la suite de ces nombreux travaux que furent publiés les ouvrages fondamentaux suivants : *The kinetics of chemical changes in gaseous systems*, par Hinshelwood ; *The reaction between hydrogen and oxygen*, par Hinshelwood et Williamson ; *Chemical kinetics and chain reactions*, par Semenoff. Enfin en 1936, Prettre (70) publia un résumé de la question.

L'énergie de réaction dégagée pendant un acte élémentaire (différence entre l'énergie des produits initiaux et finaux dans leur état normal) ne se transforme pas toujours directement en énergie cinétique des particules, énergie qui se disperse et se perd en chocs. Dans beaucoup de cas, elle semble rester relativement longtemps sous forme d'énergie interne (énergie d'excitation ou énergie chimique) des molécules ou des atomes obtenus. Ces derniers deviennent alors actifs et peuvent provoquer la réaction entre les nouvelles molécules des produits initiaux (donner ainsi des chaînes finies, infinies ou qui se ramifient). La vitesse de la réaction provoquée par un facteur extérieur (éclairage ou chauffage du mélange) croîtra avec le temps, à cause des réactions en chaînes complémentaires, jusqu'à une certaine limite :

$$W = \frac{n_0}{1 - \alpha},$$

n_0 est la vitesse provoquée par les facteurs extérieurs de la réaction spontanée (ou en d'autres termes, le nombre de centres actifs créés par la cause extérieure) ;

α est la probabilité de continuation de la chaîne.

Pour $\alpha \geq 1$, la vitesse de la réaction croît avec le temps jusqu'à l'infini sans limite. D'après la conception de la théorie des réactions en chaînes, $\alpha = 1$ représente la condition d'explosion. Pour

$\alpha > 1$ (chaînes se ramifiant) la vitesse de la réaction croît avec le temps suivant la loi exponentielle (fig. 3) :

$$W_t = \frac{n_0}{\alpha - 1} \left(e^{\frac{\alpha - 1}{\tau} t} - 1 \right) + n_0.$$

τ désignant la période d'induction.

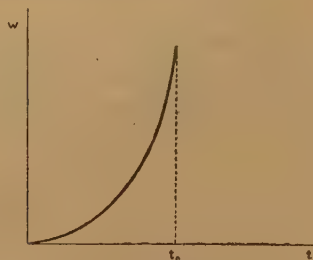


Fig. 3.

Après un temps t_r , quand tous les produits initiaux sont consommés, la réaction s'arrêtera et la vitesse de la réaction tombera brusquement à zéro. En réalité, la vitesse de la réaction commencera à diminuer lentement bien avant l'instant t_r , car avec la diminution

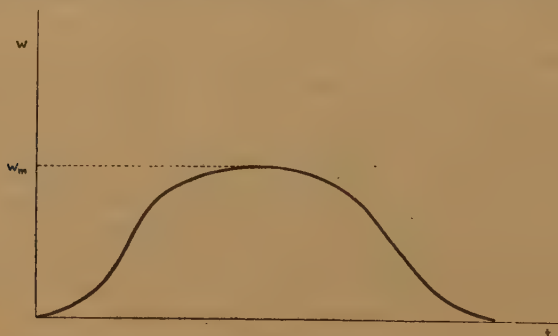


Fig. 4.

de la pression partielle des produits initiaux, la probabilité de continuation de la chaîne, commencera à diminuer et l'exposant $\frac{\alpha - 1}{\tau}$ peut même devenir négatif ($\alpha < 1$, chaînes finies). La marche réelle de la vitesse de réaction est alors représentée par la courbe de la figure 4.

En augmentant la température initiale, c'est-à-dire le nombre

de centres actifs, la vitesse maximum W_m est atteinte de plus en plus rapidement et devient de plus en plus grande. Enfin pour une certaine température initiale, la vitesse maximum devient égale à une certaine vitesse W_E qui provoque l'explosion (par suite de l'auto-échauffement). La température initiale continuant à augmenter, la réaction se terminera toujours par une explosion et la période d'induction t_i , de l'explosion, diminuera (fig. 5).

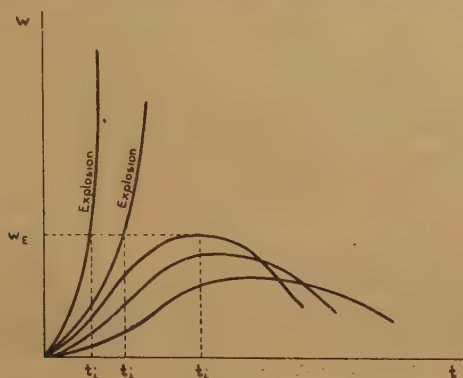


Fig. 5.

Le rôle des parois du récipient dans les réactions en chaînes est très important. Quand les produits intermédiaires de décomposition heurtent les parois, le développement de la chaîne cesse, par suite de l'adsorption de ces produits intermédiaires par les parois. Comme la longueur de la chaîne détermine la vitesse de réaction, la grandeur du volume dans lequel s'effectue la réaction présente une influence capitale : nous connaissons maintenant beaucoup de cas dans lesquels on observe l'effet d'activation plus ou moins prononcé des parois. C'est donc par ses dimensions, sa nature et son état que le récipient a une action capitale sur les vitesses de réaction.

Un autre phénomène caractéristique des réactions en chaînes est la très forte action catalytique des gaz inertes (argon, azote, etc.). Ces gaz ne jouent aucun rôle dans la réaction, mais ils empêchent la diffusion des chaînes vers les parois, donc ils augmentent les chaînes et par suite la vitesse de réaction. W étant la vitesse de réaction d'un mélange contenant une quantité p_c de combustible et p_o d'oxygène dans des conditions déterminées, si on ajoute à

ce mélange une quantité p_i de gaz inerte, la vitesse de réaction devient alors :

$$W' = W \left(1 + \frac{p_i}{p_c + p_o} \right)$$

(cette formule suppose les libres parcours moyens égaux).

On voit, d'après ce qui précède, que la température d'inflammation est avant tout fonction du récipient de combustion et aussi, comme nous le verrons plus loin, de la méthode utilisée pour sa détermination. C'est pourquoi il faut préciser le sens du terme « température d'inflammation ». Tout d'abord, il ne peut évidemment être question de la température d'inflammation de tel gaz ou de telle vapeur, mais seulement de la température d'inflammation d'un mélange gazeux de composition déterminée et sous une pression donnée.

Certains auteurs, en particulier Mac David (50) cherchant à éliminer le plus complètement possible le retard à l'inflammation ont déterminé les *températures d'inflammation instantanée* de quelques mélanges contenus dans des bulles de savon et arrivant soudainement en contact avec un fil métallique chauffé électriquement. La « température d'inflammation instantanée » (T. I. I.) est donc la température minimum à laquelle doit être porté un point du mélange, pour qu'un apport soudain de chaleur provoque instantanément son inflammation.

Lorsque l'inflammation du mélange est la conséquence finale de la réaction, c'est-à-dire lorsqu'elle est provoquée par un accroissement rapide de la vitesse de réaction, la température minimum à laquelle a été porté initialement le mélange, s'appelle la *température d'inflammation spontanée* (T. I. S.) C'est cette température d'inflammation que nous avons déterminée dans ce présent travail. Le terme « température d'inflammation spontanée » a encore été utilisé par Moore (62) pour définir la température d'inflammation de combustibles liquides par la méthode du creuset.

White et Price (94) ont employé le terme température de *sub-ignition* et l'ont défini comme la température à laquelle doit être porté un point du mélange pour que l'inflammation se propage à tout le mélange.

Comme nous le verrons plus loin, il existe de nombreuses méthodes de détermination de la température d'inflammation. Dans la méthode du courant gazeux, à l'instant où le mélange s'enflamme, des produits de réaction intermédiaires se mélangent

aux gaz frais et favorisent leur inflammation. La température d'inflammation obtenue par cette méthode est appelée *température de combustion initiale* (T. C. I.). Le phénomène observé n'est plus une inflammation ne durant qu'un instant, mais une véritable combustion (ou une luminescence) qui se prolonge au fur et à mesure de l'arrivée des gaz frais.

Quelques auteurs anglais, en particulier Mason et Wheeler (53) ont introduit dans la littérature le terme de *température d'inflammation relative* montrant ainsi qu'on ne peut comparer des températures d'inflammation déterminées par des méthodes différentes.

En résumé, il convient donc de bien préciser dans quelles conditions on a déterminé une température d'inflammation. Nous verrons plus loin les avantages que présente, sur les autres, la méthode statique du pyromètre pour de telles déterminations. En particulier c'est celle qui a donné les chiffres les plus concordants d'un expérimentateur à l'autre pour un mélange déterminé. Ainsi nous verrons que dans le cas des mélanges éther-air, les températures d'inflammation déterminées par les différents auteurs par la méthode statique sont comprises entre 180 et 200° et lorsque l'on précise la concentration du mélange, sa pression, etc., on ne constate entre les différents travaux que des différences faibles, de l'ordre de quelques degrés. Nous voyons donc que, si pour les raisons que nous avons indiquées, la température d'inflammation n'a pas une signification absolue, elle représente cependant au point de vue pratique une donnée intéressante.

L'étude de l'inflammation des mélanges gazeux combustibles a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux depuis un demi-siècle et elle a pris une activité particulièrement intense ces dernières années, à cause d'une part de son intérêt théorique, du point de vue de la cinétique chimique, et d'autre part, à cause de son intérêt pratique, du point de vue de l'utilisation rationnelle des combustibles dans les moteurs. Bone et Townend (7) ont fait un exposé détaillé de cette étude jusqu'en 1927.

C'est de 1815 à 1819 que Humphrey Davy (16) fit les premières expériences sur l'inflammation des mélanges gazeux combustibles au cours de ses recherches sur « l'air inflammable des mines ». Sa méthode consistait à plonger une tige de fer chauffée au rouge blanc dans le mélange à examiner : il constata ainsi que certains mélanges s'enflammaient et que d'autres ne s'enflammaient pas.

En 1882, Mallard et Le Chatelier (51) imaginèrent la méthode dite du *pyromètre*. Elle consiste à introduire brusquement le mélange gazeux dans un récipient (le pyromètre) porté à une température connue et à observer d'après la variation de volume éprouvée par le mélange, s'il s'enflamme. De la sorte on détermine deux températures : l'une, la plus basse de toutes celles auxquelles l'inflammation se produit toujours, l'autre, la plus haute de toutes celles auxquelles l'inflammation ne se produit jamais. « On arrive ainsi à des résultats très concordants d'une série d'expériences à l'autre. Les limites sont plus ou moins resserrées suivant le nombre d'expériences faites, mais elles renferment toutes un point commun qui donne la température d'inflammation cherchée ». Mallard et Le Chatelier ont étudié par cette méthode des mélanges d'hydrogène et d'air ou d'oxygène dilués ou non de gaz carbonique, des mélanges d'oxyde de carbone et d'air ou d'oxygène dilués ou non de gaz carbonique. Quelques mélanges de méthane et d'air ou d'oxygène dilués ou non de gaz carbonique ont encore été enflammés par cette méthode. La méthode du pyromètre a été quelque peu modifiée par la suite (chauffage électrique du pyromètre, récipient en Pyrex ou en silice, etc.) et est maintenant appelée *méthode statique* par opposition à la *méthode dynamique* que Mallard et Le Chatelier avaient aussi utilisée. La méthode dite du pyromètre a été employée par de nombreux expérimentateurs parmi lesquels il faut citer en particulier, Taffanel et Le Floch (47, 83) [mélanges hydrogène-air, oxyde de carbone-air, méthane-air, acétylène-air]; White et Price (94) [éther-air, alcool-air]; Mac Clelland et Gill (49) [éther-air]; Mason et Wheeler (53) [hydrocarbures saturés-air]; Prettre (71) [hydrogène-air, oxyde de carbone-air]; Townend et ses collaborateurs (90 à 93) [hydrocarbures saturés-air, éther-air, alcools-air, aldéhydes-air, etc. jusqu'à des pressions élevées] et enfin pour des études cinétiques par les écoles russe et anglaise.

Mallard et Le Chatelier avaient aussi utilisé la *méthode du courant gazeux* ou *méthode dynamique* dont le principe est le suivant. On fait passer le mélange gazeux dans un récipient porté à une température déterminée et on observe s'il s'enflamme. Cette méthode permet d'observer non seulement l'inflammation, mais aussi la combustion du mélange, celle-ci durant tout le temps qu'on envoie des gaz frais. Les résultats obtenus par cette méthode sont assez divergents. Elle a été surtout reprise en vue de l'étude

de l'oxydation lente par Victor Meyer et ses collaborateurs (55 à 60) et Emich (29) des mélanges d'oxygène et d'hydrogène, oxyde de carbone, méthane, éthylène, acide sulfhydrique, et aussi le mélange hydrogène-chlore. Prettre (72) l'a encore utilisé pour l'étude de l'oxydation lente lumineuse du sulfure de carbone, des hydrocarbures, éthers, aldéhydes, alcools, etc.

En 1903, Nernst (63) proposa une nouvelle méthode de détermination des températures d'inflammation. En soumettant le mélange à une compression très brusque, c'est-à-dire presque adiabatique, l'élévation de température peut être calculée d'après le taux de compression. La mesure de la compression juste nécessaire pour produire l'inflammation fait connaître la température cherchée.

Sur les conseils de Nernst, Falk (30) entreprit en 1906 des déterminations de températures d'inflammation par cette méthode. Il étudia ainsi les mélanges d'hydrogène et d'oxygène et d'oxyde de carbone et d'oxygène. En 1910, Dixon (17 et 21) montra que Falk avait commis une erreur expérimentale et a repris ses expériences avec Crofts (23). Cassel (10) utilisa aussi cette méthode, tandis que Dixon (24 et 25) modifiant son appareil de compression, obtint des températures d'inflammation de plus en plus basses. En 1922, Tizard et Pye (88 et 89) employant la même méthode, imaginèrent un appareil leur permettant de calculer les températures d'inflammation, non plus à partir du taux de compression, mais en utilisant la pression finale indiquée par un manomètre enregistreur. Ils étudièrent ainsi, avec leur appareil, l'inflammation de mélanges de nombreux combustibles avec l'air, en particulier d'hydrocarbures saturés. Enfin par cette méthode, Pignot (66 à 69) a caractérisé « l'inflammabilité » de quelques mélanges.

Dixon (18, 22, 24 et 25) a donné en 1909 une nouvelle méthode de détermination des températures d'inflammation : la méthode dite du *tube concentrique*. Dans un four électrique cylindrique, passe lentement un courant d'air ou de tout autre comburant dont on mesure la température. Par un tube concentrique au four tubulaire, de diamètre nettement plus faible et dont l'orifice de sortie débouche au milieu du four, on fait arriver le gaz combustible. Les constituants du mélange sont ainsi chauffés séparément et on évite l'oxydation lente du combustible. On observe la flamme à la sortie du tube d'amenée du gaz combustible à l'aide d'un regard pratiqué dans le four. Dixon a étudié

avec cet appareil toute une série de mélange gazeux combustibles. Holm (44) a également utilisé cette méthode pour l'étude de l'inflammation de mélanges hydrogène-air. Sur le même principe, Goldmann (36) puis Aleya et Haber (1) ont utilisé la méthode des jets croisés dans laquelle les courants gazeux, chauffés séparément dans deux tubes, se croisent perpendiculairement. Récemment, Brückner et Schöneberger (8) imaginèrent un autre appareillage, s'inspirant à la fois de la méthode du tube concentrique et de la méthode du courant gazeux.

Pour les combustibles liquides, Moore (62) laisse tomber des gouttes de combustibles à intervalles de temps réguliers dans un creuset de platine, balayé par un courant d'air et porté à une température connue. Les gouttes de liquide se vaporisent et le mélange gazeux ainsi formé s'enflamme si la température est suffisamment élevée. Cette méthode a été très utilisée par un grand nombre d'auteurs américains et anglais.

Mac David (50) ainsi que White et Price (95) ont enflammé divers mélanges combustibles contenus dans des bulles de savon en les faisant entrer en contact avec un fil de platine porté à une température connue. Cette méthode, qui donnait des chiffres beaucoup trop élevés, a été abandonnée.

La méthode d'inflammation au moyen d'un corps chaud employée par Davy, a été reprise et utilisée en particulier par Coward et ses collaborateurs (15).

Plusieurs auteurs ont encore obtenu l'inflammation en chauffant progressivement en vase clos un mélange combustible. Cette méthode permet d'observer les températures auxquelles commence une réaction; elle a été utilisée par Lewis (48) et par Dumanois et Mondain-Monval (26 et 27).

L'étude de l'action des gaz diluants sur les températures d'inflammation a été poursuivie par plusieurs expérimentateurs cités plus haut. Quelques-uns ont examiné le rôle d'autres gaz inertes : anhydride carbonique, hélium, argon.

White et Price (94) ont étudié l'influence de la pression (inférieure à la pression atmosphérique) sur les températures d'inflammation de mélanges éther-air. Dixon et Coward (14, 18, 24 et 25) ont également fait des expériences en faisant varier la pression (depuis quelques centimètres de mercure jusqu'à quelques atmosphères) de quelques mélanges.

Mais c'est depuis 1928, date qui marque la naissance de la

théorie des réactions en chaînes, que les chercheurs des écoles cinétiques de Léninegrad et d'Oxford ont déterminé les domaines d'inflammation sous basse pression de quelques mélanges simples avec l'oxygène, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone, du sulfure de carbone, du méthane, etc. Les courbes températures d'inflammation—pressions obtenues par ces différents auteurs ont sensiblement la même allure générale représentée par la figure 6.

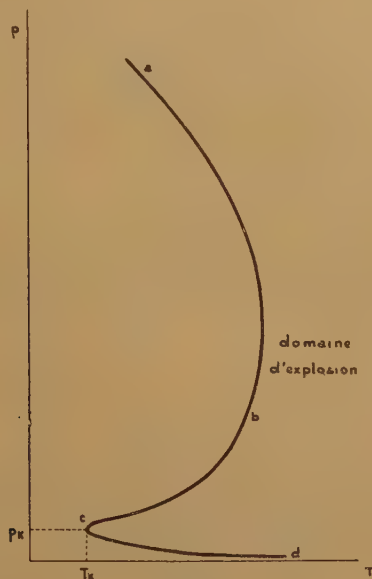


Fig. 6.

A mesure que la pression diminue, la température d'inflammation augmente d'abord, passe par un maximum, puis diminue jusqu'à un minimum et enfin augmente très rapidement après ce minimum. Ne considérant que les basses pressions, la partie de courbe bc est appelée *limite supérieure d'inflammabilité* et la partie de courbe cd , *limite inférieure d'inflammabilité*; les auteurs ont montré que ces deux limites obéissent à des lois relativement simples. Au point c appelé *point critique d'inflammabilité*, correspondent la «température critique d'inflammabilité» T_k et la «pression critique d'inflammabilité». Pour toute température comprise entre

cette température critique T_k et la température correspondant au maximum, on voit que l'inflammation du mélange ne peut se produire que dans un certain intervalle de pression, intervalle d'autant plus petit que la température est plus basse.

Le domaine d'inflammation du mélange $2H_2 + O_2$ a été déterminé par Sagulin (75), Semenov et leurs collaborateurs (79), par Hinshelwood et ses collaborateurs (40 à 43), par Frost et Aleya (33), etc. Celui du mélange $2CO + O_2$ par Sagulin (76), Garner et Gomm (34), Semenov (79), Hinshelwood (42), Cosslett et Garner (13), etc. Les domaines d'inflammation sous basse pression des mélanges sulfure de carbone-oxygène ont été déterminés par Thompson (85 et 86) et Sagulin (76).

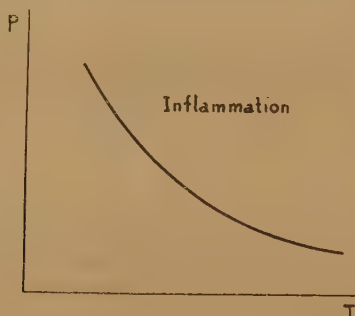


Fig. 7.

Ces mêmes auteurs et leurs collaborateurs ont étudié de la même manière l'inflammation du sulfure de carbone, de l'acide sulfhydrique, du méthane, de l'éthane, etc.

Depuis 1933, Townend (90 à 93) et ses collaborateurs, ont déterminé par la méthode statique, les domaines d'inflammation, sous des pressions allant jusqu'à 25 atmosphères, de mélanges avec l'air, d'hydrocarbures saturés, d'alcools, d'aldéhydes et d'éther. Les courbes pressions-températures d'inflammation obtenues par Townend et ses collaborateurs, différentes selon le combustible utilisé n'ont aucune analogie avec celles déterminées sous basse pression par Hinshelwood et Semenov, dans le cas des gaz combustibles de faible poids moléculaire tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, etc. Seuls les mélanges avec le méthane, l'alcool méthylique, l'aldéhyde formique, c'est-à-dire avec les corps les plus simples de la chimie organique, présentent des courbes sans anomalies (fig. 7). La température d'inflammation

croît continuellement à mesure que la pression décroît. Avec des combustibles de poids moléculaire un peu plus élevé, comme

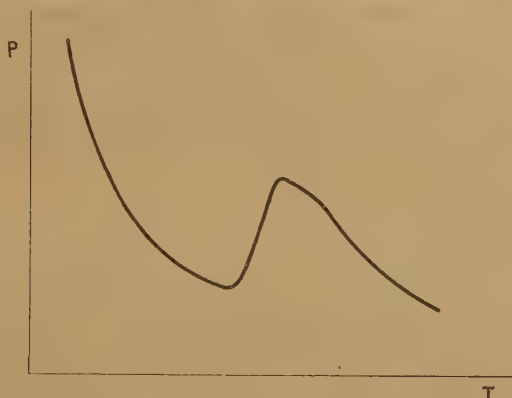


Fig. 8

l'acétaldéhyde, Townend a obtenu des courbes présentant un minimum et un maximum (fig. 8). Sur les courbes de Semenoff

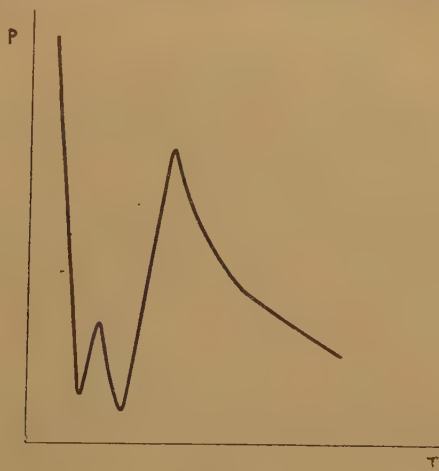


Fig. 9.

on a vu que si la pression décroissait continuellement (pression inférieure à la pression atmosphérique), la température d'inflammation augmentait, puis diminuait et augmentait de nouveau. Les

courbes de Townend (obtenues sous fortes pressions) sont exactement l'inverse : si la température croît de façon continue, c'est la pression limite d'inflammabilité qui décroît d'abord, passe par un minimum puis par un maximum ; ainsi dans la zone des pressions comprises entre ce minimum et ce maximum, le mélange présente deux températures d'inflammation. Enfin dans le cas de combustibles de poids moléculaire plus élevé encore, tels que l'hexane, la pentane, etc., Townend a obtenu des courbes présentant deux minima et deux maxima (fig. 9).

Ce bref aperçu de la théorie des réactions en chaînes et de quelques résultats expérimentaux montre tout l'intérêt de l'étude de l'inflammation des mélanges gazeux combustibles. Aussi, d'une part, afin de compléter nos connaissances sur l'inflammation de l'éther éthylique et de l'acétaldéhyde, et d'autre part, afin d'apporter une contribution à cette étude générale de l'inflammation, nous sommes-nous proposé d'étudier l'inflammation de ces combustibles, de déterminer les domaines d'inflammation sous basse pression de quelques mélanges, d'en étudier l'influence des gaz inertes et de quelques facteurs.

II. — Plan du mémoire.

Dans un premier chapitre, après avoir examiné les différentes méthodes utilisées, nous expliquons les raisons pour lesquelles nous avons adopté la méthode statique, puis nous donnons la description de l'appareil utilisé et le mode opératoire.

Le second chapitre se rapporte à l'étude de l'inflammation de l'éther éthylique. Après avoir rappelé l'état actuel de la question, nous avons donné les résultats de nos expériences. Nous avons examiné l'influence de la pression, du gaz inerte, du rapport oxygène-éther dans le cas des mélanges éther-oxygène-azote et éther-oxygène-gaz carbonique. Puis nous avons montré expérimentalement qu'à la pression critique d'inflammabilité, les pressions partielles de combustible et de comburant étaient liées par une loi simple. Après quelques remarques sur le maximum, nous avons examiné l'influence de l'acétaldéhyde et l'action des parois du récipient de combustion, puis nous avons mentionné quelques observations sur l'action du plomb-tétraéthyle.

Dans le troisième chapitre, nous avons montré que l'inflamma-

tion de l'éther propylique était analogue à celle de l'éther éthylique.

Le quatrième chapitre se rapporte à l'étude de l'inflammation de l'acétaldéhyde. Dans cette étude analogue à celle faite pour l'éther, nous avons de plus comparé l'influence des trois gaz inertes : azote, gaz carbonique et argon.

Enfin, dans les conclusions nous avons résumé les principaux résultats de nos recherches.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy. Nous sommes heureux d'exprimer notre très vive et très sincère reconnaissance à M. le Professeur Paul Laffitte sous la direction de qui ces recherches ont été entreprises.

Nous prions M. le Professeur Travers, Directeur de l'École supérieure des Industries chimiques, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre jury de thèse.

Nous adressons tous nos remerciements à M. le Professeur Courtot qui a bien voulu nous faire l'honneur d'être membre de notre jury.

Nous remercions également M. Pineau, Directeur de l'O. N. C. L., et M. Burgart, Ingénieur à l'O. N. C. L., pour l'aide qu'il nous ont fournie et l'attention qu'ils ont bien voulu prêter à notre travail.

Nos remerciements vont aussi à M. Prettre, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODE ET APPAREIL.

1. Examen des différentes méthodes de détermination des températures d'inflammation.

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de méthodes expérimentales de détermination des températures d'inflammation; mais un certain nombre d'entre elles n'ont été que rarement utilisées. Les plus fréquemment employées sont :

- 1° La méthode dynamique ou du courant gazeux;
- 2° La méthode dite du tube concentrique;
- 3° La méthode par compression adiabatique;
- 4° La méthode statique, dite aussi du pyromètre.

Mallard et Le Chatelier, qui les premiers ont utilisé la méthode du courant gazeux, en ont remarqué le peu de précision. Si le courant de gaz est trop rapide, les gaz n'ont pas le temps d'atteindre la température du récipient et si au contraire le courant est trop lent, les gaz frais arrivant dans le récipient sont immédiatement dilués par les produits intermédiaires de la combustion lente.

La méthode dite du tube concentrique ne peut donner lieu au même reproche, mais lorsqu'on observe l'inflammation, il est impossible d'indiquer la concentration du mélange qui s'est enflammé, car les deux gaz, combustible et comburant, se mélangent juste au moment de l'inflammation ne forment pas un mélange homogène; les gaz qui s'enflamment ont donc une forte teneur en combustible, il en résulte que cette méthode donne des températures d'inflammation trop élevées.

La méthode par compression adiabatique permet de calculer la température d'inflammation à partir du taux de compression, mais seulement pour des gaz voisins de l'état parfait. D'autre part,

la détermination des températures d'inflammation par cette méthode est très délicate et la mise au point tentée par Dixon, n'a été qu'une approximation. Prettre (71) a montré que cette méthode donnait des températures d'inflammation trop élevées et des retards à l'inflammation trop faibles.

Ces considérations nous ont conduit à adopter pour nos recherches, la méthode statique dite du pyromètre.

2. La méthode du pyromètre.

Comme nous l'avons vu plus haut, ce sont Mallard et Le Chatelier qui ont réalisé le premier appareil fondé sur la méthode du pyromètre. Celui-ci était un récipient cylindrique en porcelaine, placé au centre d'un four Perrot. Un robinet relié au pyromètre par un tube capillaire permettait de mettre celui-ci en communication, soit avec la trompe à eau, soit avec une éprouvette graduée retournée sur la cuve à eau et remplie d'air ou d'un mélange combustible. La détermination de la température se faisait en mesurant le volume d'air aspiré par le pyromètre où on avait fait le vide au préalable. Immédiatement après cette mesure, le pyromètre était relié avec une éprouvette graduée contenant le mélange. Dans le cas de mélanges qui diminuent de volume en brûlant, l'inflammation était décelée par la différence entre les volumes d'air et de mélange qui étaient aspirés.

Taffanel et Le Floch (33) ont apporté quelques perfectionnements à l'appareil de Mallard et Le Chatelier : le pyromètre en quartz entouré d'une chemise d'acier était placé au centre d'un four électrique soigneusement calorifugé. La température était mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique. Un manomètre décelait l'inflammation et un dispositif optique permettait d'enregistrer la pression. Cet appareil très sensible a dû cependant donner des indications différentes suivant que la flamme remontait du pyromètre jusqu'aux gaz froids contenus dans le tube reliant l'appareil au manomètre ou bien que la flamme s'éteignait avant d'y arriver. Ce dernier cas se présentait en particulier pour les mélanges dont la concentration était en dehors des limites d'inflammabilité à la température ordinaire. Aussi Taffanel et Le Floch ont-ils trouvé des températures d'inflammation qui croissent très rapidement au voisinage des limites. D'autre part, ces auteurs

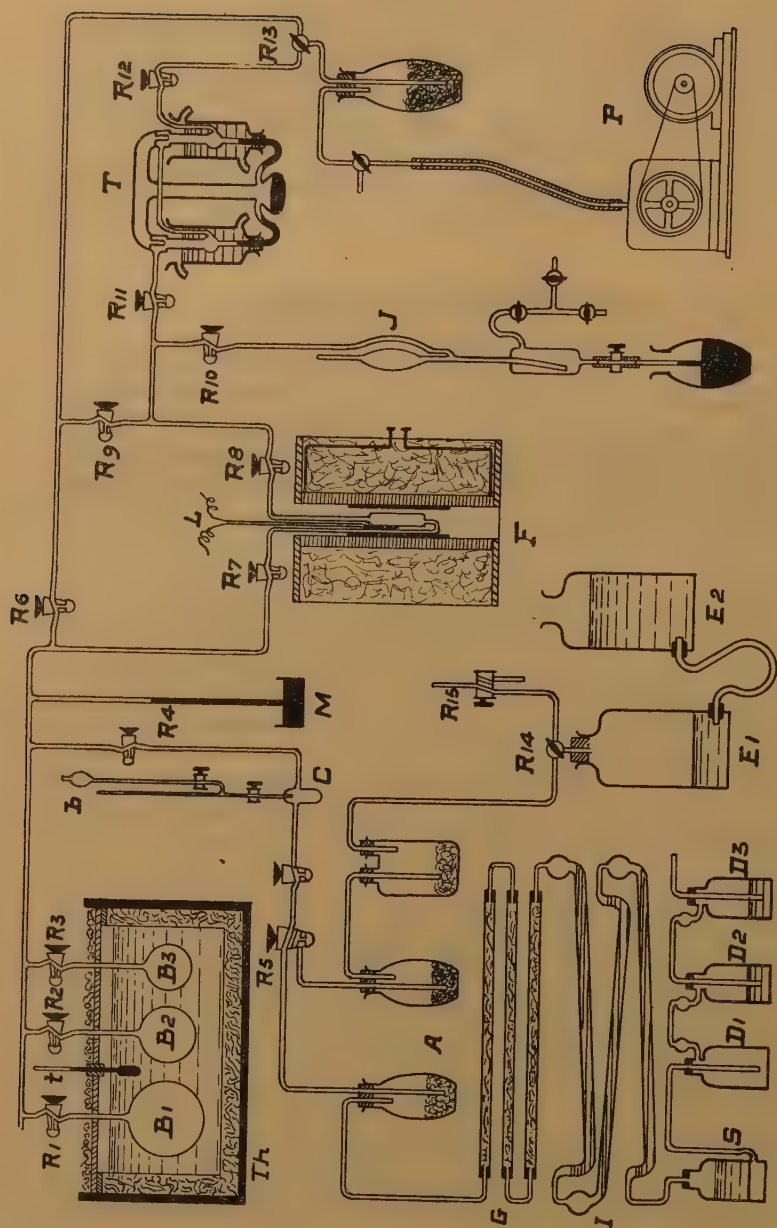


Fig. 10.

avaient aussi trouvé que la température d'inflammation variait énormément avec le volume du récipient de combustion utilisé. Prettre a montré que ces différences étaient dues à cette même déféctuosité de leur appareil : l'énergie dégagée dans le récipient, variant avec son volume, suffisait ou non à provoquer l'inflammation des gaz froids contenus dans le tube raccordant le manomètre au récipient de combustion.

Mason et Wheeler (53) ont employé un dispositif à peu près analogue. Ils faisaient le vide dans leur récipient de combustion, non plus au moyen de la trompe à eau, mais à l'aide d'une pompe à huile. Les indications du manomètre étaient contrôlées par l'observation visuelle de la flamme. L'inscription des vibrations d'un diapason sur un cylindre permettait de mesurer de façon très précise les retards à l'inflammation.

Enfin Prettre a encore perfectionné l'appareil; en particulier, il faisait le vide dans le récipient de combustion à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure.

3. Description de l'appareil utilisé pour nos déterminations.

(Fig. 10.)

Notre appareil se compose essentiellement de trois parties :

a. *L'appareil de préparation de mélanges gazeux.*

Le mélange gazeux (vapeur combustible + oxygène + gaz inerte) est préparé dans les ballons B_1 , B_2 et B_3 , ayant des capacités respectives de 2.000, 1.000 et 500 centimètres cubes. Ces trois ballons sont plongés dans un bac plein d'eau soigneusement calorifugé; ce dispositif ayant pour but de réduire considérablement les variations de température, de façon à avoir une température constante (repérée grâce au thermomètre t) pendant le temps nécessaire à la préparation d'un mélange gazeux.

Les trois ballons B_1 , B_2 et B_3 sont en relation : à l'aide des robinets R_1 , R_2 et R_3 , avec le manomètre à mercure M , à l'aide du robinet R_7 avec le récipient de combustion; enfin à l'aide du robinet R_4 avec le carburateur C dans lequel se fait la vaporisation du combustible liquide introduit, grâce à la microburette b . Les autres constituants du mélange (oxygène et gaz inertes) arrivent par le robinet à deux voies R_5 .

L'air puisé dans l'atmosphère (ou l'oxygène venant d'une bouteille de gaz comprimé) est débarrassé de son gaz carbonique dans les laveurs de Durand D₂ et D₃ contenant une solution de potasse caustique concentrée, puis passe à travers les pores du



Fig. 11.

laveur de Schott S à acide sulfurique concentré, ensuite dans les laveurs de Guichard I à acide sulfurique concentré et enfin est desséché complètement dans les trois tubes à ponce phosphorique G avant d'être stocké dans des flacons tels que A à ponce phosphorique. Le dernier constituant du mélange (oxygène, azote, anhydride carbonique ou argon) est emmagasiné dans le système Deville E₁-E₂ par les robinets R₁₅ et R₁₄ et stocké également dans des flacons à ponce phosphorique tels que A.

b. *Le pyromètre et le four.*

Le pyromètre (fig. 11) est un cylindre en verre Pyrex permet-

tant l'observation directe de la flamme. Ce cylindre a 120 millimètres de longueur et 20 millimètres de diamètre intérieur. Il est muni à ses extrémités de deux tubulures : l'une de 6 millimètres de diamètre intérieur est reliée aux appareils à faire le vide par le robinet R_3 , l'autre semi-capillaire de 1 millim. 5. sur une grande partie de sa longueur sert à l'introduction du mélange combustible par le robinet R_7 et empêche la flamme de remonter dans la canalisation et d'atteindre les réservoirs B_1 , B_2 et B_3 .

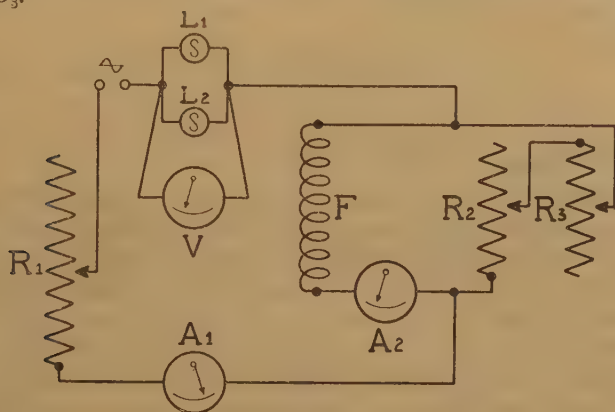


Fig. 12.

Ce récipient est entouré d'un manchon d'acier un peu plus long que lui et destiné à uniformiser la température. Le tout est placé au centre d'un four électrique tubulaire F soigneusement calorifugé. Le manchon d'acier qui a 20 centimètres de longueur se trouve dans la partie centrale du four qui a 50 centimètres de longueur. Dans ces conditions, la soudure chaude du couple thermo-électrique L déplacée à l'intérieur du manchon d'acier n'a indiqué aucune variation de température.

Le four électrique est chauffé avec du courant alternatif (110 v.) Les variations de tension du secteur sont réduites grâce aux lampes fer-hydrogène L_1 et L_2 (fig. 12). Le montage électrique est tel que, en agissant sur les résistances R_1 et R_2 - R_3 , on peut faire varier l'intensité de chauffage du four (lue sur l'ampèremètre A_2) en maintenant constante l'intensité du courant qui passe dans les lampes régulatrices et qu'on lit sur l'ampèremètre A_1 .

c. Appareils destinés à faire le vide.

Ils comprennent une pompe à huile à palettes P (pompe Hyvac) et une trompe de Weiss T, à vapeur de mercure. Le montage permet, grâce aux robinets R_0 , R_{11} , R_{12} et R_{13} de faire le vide avec la pompe P ou avec la trompe T (suivant le vide désiré) soit dans le pyromètre par le robinet R_8 , soit dans l'appareil de préparation des mélanges par le robinet R_6 . La jauge de Mac Leod J permet la mesure du vide réalisé dans l'appareil.

4. Mode opératoire.

a. Préparation des mélanges gazeux.

Les différents mélanges vapeur combustible-oxygène-gaz inerte ont été préparés différemment selon la composition de chacun d'eux. Dans le cas des mélanges vapeur combustible-oxygène-azote, nous avons utilisé comme comburant l'air atmosphérique débarrassé de son gaz carbonique, auquel nous avons ajouté en quantité calculée, soit de l'oxygène, soit de l'azote, selon que le rapport azote/oxygène du mélange était inférieur ou supérieur à ce même rapport dans l'air. Les mélanges vapeur combustible-oxygène-gaz carbonique ou argon, ont été préparés directement à partir des trois constituants.

Après avoir fait le vide dans tout l'appareil à partir du robinet R_5 , on ferme le robinet R_6 et on introduit dans le carburateur C à l'aide de la microburette *b*, une quantité de combustible liquide telle que la chute de pression observée au manomètre M soit égale à la pression partielle du combustible dans le mélange. La vaporisation brusque du liquide dans le carburateur provoquant un refroidissement assez important, il est quelquefois nécessaire de chauffer le carburateur avec la main ou avec une petite flamme. On ajoute ensuite à l'aide du robinet R_5 , par la voie supérieure, l'air ou l'oxygène jusqu'à ce que la chute de pression observée au manomètre soit égale à la pression partielle de ce gaz dans le mélange et on ajoute enfin le dernier constituant (oxygène, azote, gaz carbonique ou argon) du mélange par la voie inférieure du robinet R_5 . Le mélange étant ainsi réalisé, on le laisse reposer un minimum de 24 heures afin qu'il s'homogénéise.

b. Détermination des températures d'inflammation.

Nous avons vu que l'un des buts de ce présent travail était de déterminer des domaines d'inflammation sous basse pression; nos expériences ont donc été faites sous des pressions inférieures à 700 millimètres de mercure.

Nous verrons plus loin que les courbes pressions-températures d'inflammation présentent une branche presque verticale, puis un minimum relativement aplati et quelquefois un maximum. Afin d'opérer aussi exactement que possible nous avons déterminé les différents points de ces courbes de deux façons différentes, selon l'inclinaison de telle ou telle partie de la courbe.

Lorsque la courbe présente une inclinaison supérieure à 45° sur l'horizontale, nous avons opéré à pression constante en déterminant ainsi la température d'inflammation du mélange sous une pression donnée : on introduit dans la réserve B_3 de 500 centimètres cubes une quantité de mélange à étudier telle que sa pression absolue soit légèrement supérieure à celle à laquelle on veut déterminer la température d'inflammation. Cette pression déterminée par un « étalonnage » préalable de l'appareil est telle que lorsque le mélange sera introduit dans le pyromètre, sa pression sera exactement celle à laquelle on veut déterminer sa température d'inflammation.

Le four ayant été porté à une température déterminée, on fait le vide dans le pyromètre à l'aide de la pompe à huile P pendant quelques instants par les robinets R_8 et R_9 , puis on ferme R_9 et on ouvre R_{10} et R_{11} de façon à obtenir un vide plus poussé grâce à la trompe à vapeur de mercure T. Lorsque le vide obtenu, mesuré à l'aide de la jauge J, est de l'ordre de 10^{-3} millimètres de mercure, on ferme R_8 , puis ayant fait l'obscurité dans le laboratoire, on ouvre R_7 pendant le temps nécessaire à l'égalisation des pressions dans le pyromètre et dans la réserve B_3 et on observe s'il y a flamme ou non.

Pour passer à l'essai suivant, on refait le vide dans le pyromètre de la même façon que précédemment et à l'aide des robinets R_1 ou R_2 , on rétablit dans la réserve B_3 la pression initiale dont on était parti dans l'essai précédent. La température du four est réglée de telle façon qu'elle varie au maximum de 4° par heure. De cette façon, 15 minutes étant nécessaires pour réaliser un vide suffisant, on passe à l'essai suivant. On cherche ainsi en faisant

de nombreux essais, à trouver deux températures : l'une à laquelle le mélange s'enflamme et l'autre à laquelle il ne s'enflamme pas. En répétant plusieurs fois ces expériences, on resserre de plus en plus ces deux températures jusqu'à ce que leur intervalle soit aussi petit que possible. Les expériences sont répétées deux fois dans le sens des températures croissantes et deux fois dans le sens des températures décroissantes; on trouve, suivant ce sens, des températures très peu différentes à cause de l'inertie du système. Le couple que nous avons utilisé est un couple en platine-platine rhodié (à 10 p. 100 de rhodium) de grande précision, soigneusement étalonné. La soudure froide est plongée dans la glace fondante. La force électromotrice de ce couple était mesurée par la méthode d'opposition, à l'aide d'un potentiomètre permettant d'apprécier 0,005 millivolt; les températures déterminées sont donc entachées d'une erreur de $\pm 0^{\circ}3$.

Pour déterminer les parties de courbe ayant une inclinaison inférieure à 45° , nous avons opéré à température constante. La température du four étant amenée à une valeur constante, on fait les mêmes essais, avec les mêmes précautions, que précédemment, mais cette fois à pression variable, c'est-à-dire en cherchant à déterminer par encadrement la pression minimum d'inflammation du mélange à la température déterminée. Ainsi nous déterminions une pression pour laquelle il y avait toujours inflammation et une pression pour laquelle il n'y avait jamais inflammation et de proche en proche, nous resserriions l'intervalle entre ces deux pressions. Dans la majorité des cas, cet intervalle a été de l'ordre de 2 millimètres de mercure; les pressions ainsi déterminées sont donc entachées d'une erreur de ± 1 millimètre de mercure.

CHAPITRE II.

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES À BASE D'ÉTHÉR ÉTHYLIQUE.

1. Généralités.

Du point de vue de son inflammation, l'éther éthylique a été étudié par de nombreux auteurs. Le tableau I indique les résultats publiés par les principaux d'entre eux.

La méthode de la bulle de savon a donné des valeurs manifestement trop fortes et nous avons vu également que la méthode par compression adiabatique et la méthode dite du tube concentrique donnaient aussi des températures d'inflammation trop élevées. La méthode du creuset a donné des chiffres variés, mais on a vu qu'avec cette méthode on ignore la composition du mélange qui s'enflamme. La méthode du courant gazeux a donné des chiffres un peu faibles pour les raisons que nous avons déjà exposées. La méthode statique du pyromètre est la seule qui ait donné des résultats concordants. Elle situe le point d'inflammation des mélanges éther-air dans l'intervalle de température compris entre 180 et 200°.

Les auteurs cités dans le tableau I ont étudié l'inflammation de mélanges éther-air ou éther-oxygène. Aucun, à notre connaissance, n'a examiné l'influence des gaz inertes sur l'inflammation de l'éther.

White et Price ont fait quelques déterminations en faisant varier la pression, sur les mélanges éther-air à 4,2, 6,2 et 16 p. 100. Leurs résultats reproduits sur les figures 13, 14 et 15 montrent qu'ils ont observé une diminution de la température d'inflammation jusqu'à une pression de l'ordre de 400 millimètres pour le mélange à 4,2 p. 100, 250 millimètres pour le mélange à 6,2 p. 100 et 150 millimètres pour le mélange à 16 p. 100 et au-dessous de ces pressions, une augmentation de la température

d'inflammation. Dans leur mémoire, White et Price signalent qu'ils ont obtenu l'inflammation de leurs mélanges à la température ordinaire lorsqu'ils utilisaient des robinets et des canalisations de

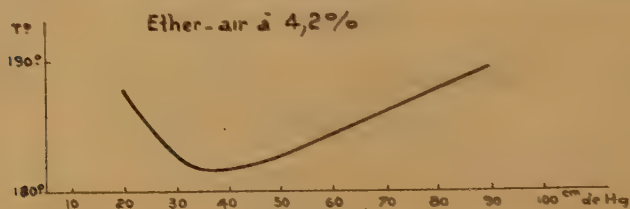


Fig. 13.

gros diamètre. C'est ce qu'ils ont appelé *l'inflammation par choc*. Ils ont attribué cette inflammation au choc causé par l'arrêt brusque des gaz se ruant dans le récipient de combustion. Après avoir

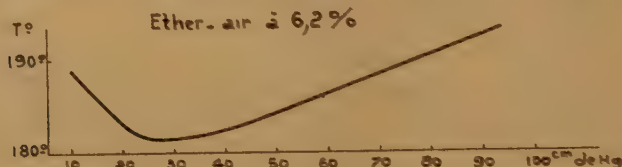


Fig. 14.

étudié des dispositifs variés pour éliminer cette inflammation par choc, ils ont utilisé un récipient de combustion cylindrique de grande longueur (1 m. à 1 m. 30) dont l'extrémité était en dehors

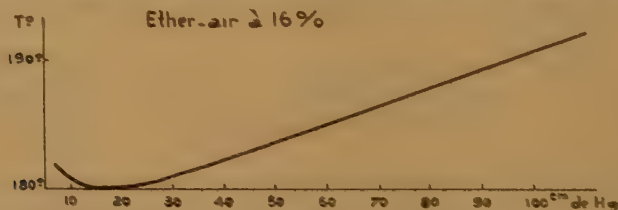


Fig. 15.

du four, ce qui est évidemment sujet à critique, mais ces auteurs ont déterminé la température de « sub-ignition » définie comme la température à laquelle doit être porté un point du mélange pour que l'inflammation se propage à tout le mélange. Signalons qu'aucun autre auteur n'a observé ce phénomène.

TABLEAU I.

AUTEURS.	MÉTHODE UTILISÉE.	TEMPÉRAT. D'INFLAMM.
MacDavid (50)	Bulle de savon.....	Éther-air 1033°
White et Price (95)	—	— 870 à 1034°
Dixon (30).....	Tube concentrique.....	— 560 à 580°
Dixon (30).....	Comp. adiab. (mes. de v) ..	Ét. + O ₂ + N ₂ 315 à 325°
Tizard et Pye (88, 89).....	Comp. adiab. (mes. de p) ..	Ether-air..... 212°
Alilaire (2).....	Courant gazeux	— 190°
Callendar (9).....	—	— 145°
Bennett et Mardles (4).....	—	— 173°
Prettre (73).....	—	— 170 à 190°
Holm (44).....	Creuset chauffé	— 400°
Moore (62).....	—	— 347°
Moore (62).....	—	Éther + O ₂ 190°
Masson et Hamilton (54) ..	—	Ether-air 481 à 487°
Thompson (87).....	—	— 186 à 203°
Tanaka et Nagai (84).....	—	Éther + O ₂ 200°
Jones, Yant, Miller et Ken- nedy (45).....	—	Éther-air 317 à 387°
Jones, Yant, Miller et Ken- nedy (45).....	—	Éther + O ₂ 184°
Freitag (32).....	Vap. au cont. paroi chaude.	Ether-air 188 à 193°
Mac Clelland et Gill (49) ..	Pyromètre.....	— 185 à 193°
White et Price (94)	—	— 4,8 % 178 à 184°
White et Price (94)	—	— 4,1 % 179 à 185°
White et Price (94)	—	— 3,5 % 180°5 à 188°
Coward (14).....	Tube concentrique	— 215 à 665°
Townend (91).....	Pyromètre.....	— vers 180°

Coward a étudié l'influence de la pression sur l'inflammation de l'éther par la méthode du tube concentrique dans le domaine de pression compris entre 75 et 1.770 millimètres de mercure. Il a constaté une élévation considérable de la température d'inflammation lorsque la pression passe de 1.770 millimètres (temp. d'inflamm. = 248°) à 75 millimètres (temp. d'inflamm. = 665°) [courbe 1, fig. 16] tandis que par la méthode par compression adiabatique, le même auteur a obtenu une faible diminution de la température d'inflammation lorsque la pression croît de 2 atmosphères (temp. d'inflamm. = 280°) à 19 atmosphères (temp. d'inflamm. = 255°) (courbe 2, fig. 16).

Townend et Chamberlain ont étudié récemment par la méthode statique, l'influence de la pression (jusqu'à 14 atmosphères) sur les températures d'inflammation des mélanges à 1, 2, 5 et 10 p. 100 d'éther dans l'air). Les courbes obtenues montrent que c'est vers 270° que la pression d'inflammation est maximum (fig. 17). Au-dessous de cette température, la température d'inflammation

décroît avec la pression, tandis qu'au-dessus elle croît lorsque la pression décroît. La partie hachurée, sur la figure 17, représente le

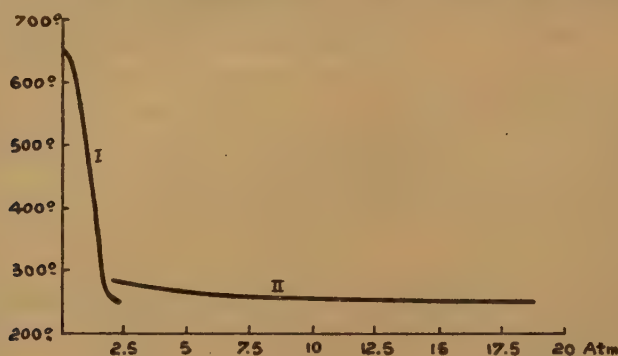


Fig. 16.

domaine de *flames froides* du mélange à 5 p. 100 (la question des *flames froides* sera étudiée plus loin). La limite inférieure de ce

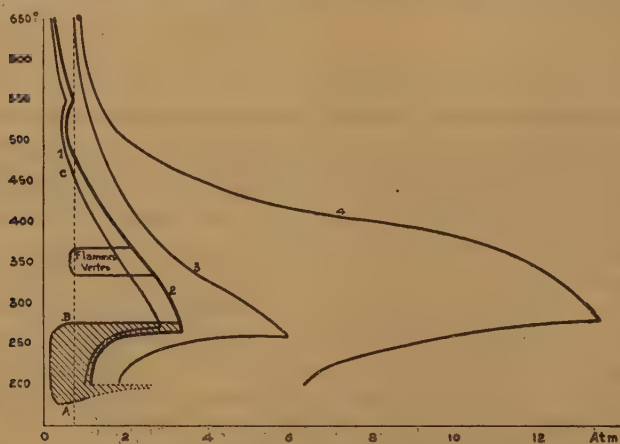


Fig. 17.

domaine, en accord avec les travaux de White et Price montre qu'une diminution de la pression abaisse la température d'inflammation du mélange. Townend et Chamberlain signalent en outre qu'ils n'ont pu obtenir l'inflammation en dessous de 200°, même sous une pression de 15 atmosphères.

Nous avons repris la question de l'inflammation de l'éther et nous avons utilisé pour nos déterminations de l'éther pur Merck dont l'indice de réfraction et le point d'ébullition sont :

$$n_{589}^{20^{\circ}} = 1,35260 \quad E_{760} = 34^{\circ}5 \pm 0^{\circ}05$$

Les réactions habituelles de caractérisation des impuretés (réaction titanique pour les peroxydes, réactions de Schiff et de Nessler pour les aldéhydes et réaction de Denigès pour l'acétone) ont été négatives. Avant son utilisation, l'éther était maintenu trois mois sur du sodium dans des flacons colorés et pleins, à l'abri de la lumière.

Nous avons commencé par effectuer quelques expériences préliminaires. Au début de nos travaux, notre pyromètre était analogue à celui utilisé par la suite, mais avait un diamètre intérieur de 32 à 33 millimètres et était muni d'une tubulure interne destinée à loger la soudure du couple thermo-électrique. Avec ce pyromètre nous avons déterminé les températures d'inflammation de quelques mélanges éther-air sous des pressions de 700 à 300 millimètres de mercure. Les expériences faites avec un tel pyromètre se sont montrées peu précises et les températures d'inflammation déterminées ainsi variaient de 2 à 3° pour le même mélange sous les mêmes conditions. Cependant, nous avons pu faire quelques observations intéressantes. D'abord, nous avons trouvé l'inflammation dans l'intervalle 180-200° et malgré le manque de précision de nos résultats nous avons constaté que la température d'inflammation augmentait peu lorsque la pression était abaissée, par exemple :

Elle passe de 190° sous 700 millimètres à 192° sous 400 millimètres pour le mélange à 3 p. 100 et de 186° sous 700 millimètres à 187° sous 400 millimètres pour le mélange à 6 p. 100, tandis qu'avec White et Price et Townend la température d'inflammation diminue peu quand la pression s'abaisse et qu'avec Coward, elle augmente beaucoup avec l'appareil de Dixon à tube concentrique et elle augmente peu avec l'appareil par compression adiabatique. Coward d'ailleurs ne précise pas le genre de flammes observées, mais en comparant les courbes de Townend (fig. 17) à la courbe de Coward (courbe 1, fig. 16) il semble probable que cette dernière est relative à la véritable inflammation.

Pour un même intervalle de pression (700 à 300 mm.) la température d'inflammation varie d'autant moins que le mélange

est plus riche en éther et sous une pression donnée, à mesure que la concentration augmente, la température d'inflammation décroît d'abord, puis semble ensuite croître légèrement pour les fortes concentrations. Enfin nous avons constaté que le retard à l'inflammation, mesuré assez grossièrement à l'aide d'un chronomètre, est minimum pour le mélange stoechiométrique. Nous verrons plus loin que ce premier récipient de combustion utilisé nous a permis de faire une remarque intéressante sur la nature des flammes observées.

Ces expériences préliminaires terminées, nous avons cherché à augmenter la précision de nos déterminations de températures d'inflammation et pour cela nous avons utilisé un récipient de combustion de diamètre inférieur au précédent (et décrit dans le premier chapitre). Les expériences se sont alors montrées parfaitement reproductibles d'une part et très précises d'autre part à tel point que la température d'inflammation a pu être déterminée avec une précision égale à celle de l'appareil de mesure de la température.

Cherchant à examiner l'influence de l'azote sur l'inflammation de l'éther, nous avons été conduit à déterminer les domaines d'inflammation sous basse pression de mélanges contenant des quantités égales d'éther et d'oxygène et des quantités variables d'azote.

TABLEAU II.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.				p_o/p_e	$p_N/p_o + p_e$
	$C_4H_{10}O + 6,0$	$O_2 + 22,56$	N_2	6,0	3,2
	$C_4H_{10}O + 6,0$	$O_2 + 21,0$	N_2	6,0	3,0
	$C_4H_{10}O + 6,0$	$O_2 + 17,5$	N_2	6,0	2,5
	$C_4H_{10}O + 6,0$	$O_2 + 14,0$	N_2	6,0	2,0
1,4	$C_4H_{10}O + 5,6$	$O_2 + 17,5$	N_2	4,0	2,5
1,4	$C_4H_{10}O + 5,6$	$O_2 + 14,0$	N_2	4,0	2,0
1,4	$C_4H_{10}O + 5,6$	$O_2 + 10,5$	N_2	4,0	1,5
2,33	$C_4H_{10}O + 4,66$	$O_2 + 17,5$	N_2	2,0	2,5
2,33	$C_4H_{10}O + 4,66$	$O_2 + 14,0$	N_2	2,0	2,0
2,33	$C_4H_{10}O + 4,66$	$O_2 + 10,5$	N_2	2,0	1,5
3,5	$C_4H_{10}O + 3,5$	$O_2 + 14,0$	N_2	1,0	2,0
3,5	$C_4H_{10}O + 3,5$	$O_2 + 10,5$	N_2	1,0	1,5
3,5	$C_4H_{10}O + 3,5$	$O_2 + 7,0$	N_2	1,0	1,0
4,66	$C_4H_{10}O + 2,33$	$O_2 + 14,0$	N_2	0,5	2,0
4,66	$C_4H_{10}O + 2,33$	$O_2 + 7,0$	N_2	0,5	1,0

2. Mélanges éther-oxygène-azote.

Le tableau II donne la liste des mélanges éther-oxygène-azote étudiés. Le rapport oxygène/éther varie de 6 (mélange stoechiométrique) à 0,5 et le rapport azote/oxygène+éther a les valeurs suivantes : 3,2 ; 3 ; 2,5 ; 2 ; 1,5 et 1. Nous n'avons pu étudier de mélanges contenant de plus faibles quantités d'azote à cause du danger que présentent les mélanges pauvres en azote ; notre appareil a été détruit par l'explosion d'un tel mélange.

a. Influence de la pression.

Les courbes pressions-températures d'inflammation sont représentées par les figures 18 à 32. Les domaines d'inflammation sont au-dessus des courbes. Celles-ci sont limitées aux hautes pressions d'une part, à cause des dangers d'explosion et aux hautes températures d'autre part, par suite de l'extrême pâleur des flammes et de la difficulté de leur observation. L'allure générale de ces courbes montre que la température d'inflammation de ces différents mélanges augmente peu quand la pression est abaissée, tout au moins jusque vers 200 millimètres, ensuite les courbes présentent un minimum plus ou moins aplati et enfin un maximum très difficile à déterminer par suite de la pâleur des flammes. De telles courbes n'ont qu'une analogie éloignée avec les courbes de Townend relatives à l'acétaldéhyde (fig. 8).

Si on considère le domaine de flammes froides (fig. 17) relatif au mélange à 5 p. 100 d'éther dans l'air, déterminé par Townend, on constate que ce que l'auteur appelle limite inférieure d'inflammabilité correspond, en renversant les axes de coordonnées, à la partie ascendante de nos courbes, mais elle en diffère par le sens (la température d'inflammation décroît en même temps que la pression) jusqu'à une certaine pression au delà de laquelle la température d'inflammation remonte brusquement dans un très faible intervalle de pression ; cette seconde limite doit correspondre au minimum de nos courbes et il se peut que Townend, à l'échelle à laquelle ont été réalisés ses travaux, n'ait pu observer ces anomalies.

Nos courbes montrent que dans le domaine de pression compris entre la pression correspondant au minimum et celle correspondant au maximum, les mélanges étudiés possèdent *deux températures d'inflammation*, tandis que les mélanges simples (hydrogène, oxyde de carbone, etc.) étudiés jusqu'ici possèdent dans un certain intervalle de température *deux pressions d'inflammation*.

Les flammes observées sont de trois types différents :

Dans la majeure partie des cas, elles sont d'un beau bleu très net. Ces flammes sont calmes ; leur intensité et leur durée varient suivant le mélange étudié et suivant la pression et la température dans le cas d'un mélange déterminé. Ces flammes bleues sont caractéristiques : ce sont des *flammes froides*. Cette luminescence dans le cas de l'éther a été signalée bien des fois, en particulier par Davy (16), Perkin (65), Smithells (81) et Prettre (73). C'est Perkin qui lui a donné le nom de « flamme froide » après avoir constaté qu'elle était incapable d'enflammer le papier, une allumette chimique ou même du sulfure de carbone ; les doigts peuvent être plongés dans cette flamme sans qu'il y ait brûlure. Perkin avait aussi remarqué que si l'on faisait brûler de la sorte des quantités de plus en plus grandes d'éther la température augmentait rapidement et l'éther entraînait bientôt en combustion ordinaire. Ces flammes froides correspondent à une combustion incomplète de l'éther. Les produits de cette combustion sont très variables suivant l'appareillage utilisé, mais on y trouve des aldéhydes et des acides (9, 35 et 52). A ce propos nous devons signaler qu'après quelques expériences avec le mélange stoechiométrique, nous avons constaté que la graisse du robinet R₈ (fig. 10) dégageait une odeur très nette d'acétaldéhyde.

Dans quelques essais seulement nous avons observé des *flammes jaunes*, quelquefois extrêmement violentes. Elles se produisent dans le cas des mélanges riches en éther et sous des pressions relativement élevées. Ces flammes sont des *flammes chaudes* correspondant à une combustion plus complète du mélange que dans le cas des flammes froides. Townend a fait les mêmes observations : en augmentant la richesse en éther des mélanges, la pression d'inflammation vraie vers 200° est ramenée vers la pression atmosphérique.

Nous avons vu que, lors de nos expériences préliminaires, nous utilisions un récipient de combustion muni d'une tubulure interne destinée à loger la soudure du couple thermo-électrique. Nous

avons pu, avec ce dispositif, distinguer les « flammes froides » des « flammes chaudes ». En mesurant immédiatement après une expérience, la température indiquée par le couple, nous avons remarqué que les flammes jaunes étaient accompagnées d'une augmentation de température de l'enceinte de 4 à 5° tandis que les flammes bleues n'ont jamais provoqué la moindre élévation de température mesurable dans les mêmes conditions expérimentales.

Nous n'avons pas observé la « flamme verte », signalée par Townsend, mais dans les cas limites entre flamme bleue et flamme jaune, il nous a été impossible de définir exactement la couleur de la flamme.

Enfin, dans l'intervalle de température 215-225° environ, nous avons observé le phénomène de *combustion périodique*, signalé par Ficherouille et Lacape (31) dans le cas de l'éther et par Prettre (74) dans le cas du pentane. La flamme est bleue, mais au lieu d'être simple, elle est double, triple ou même quelquefois quadruple; cette succession de petites flammes plus ou moins nettes et plus ou moins rapides est assez difficile à observer. Il se peut cependant que ce phénomène de combustion périodique soit la conséquence de l'inflammation des produits intermédiaires successifs de l'oxydation lente.

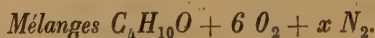
Les retards à l'inflammation sont relativement faibles (toujours inférieurs à 8 ou 9 secondes). Ils sont d'autant plus importants que la température est plus basse (Semenoff a montré que le retard était une fonction hyperbolique de la température) et sont donc maxima au point d'inflammation.

b. Influence de l'azote.

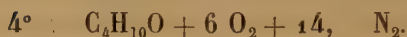
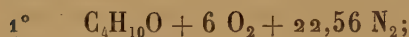
Pour déterminer l'influence de l'azote sur l'inflammation de l'éther à partir des courbes expérimentales, on choisit dans chaque série de mélanges ayant le même rapport oxygène/éther, une pression d'éther p_e à laquelle correspond une pression d'oxygène p_o ; dans chacun de ces mélanges, les pressions d'azote correspondant à p_e ou à $(p_e + p_o)$ étant respectivement p_n , p'_n , p''_n , etc. les pressions totales seront :

$$\begin{aligned} p_1 &= p_e + p_o + p_n \\ p'_1 &= p_e + p_o + p'_n \\ p''_1 &= p_e + p_o + p''_n \end{aligned}$$

En déterminant sur les courbes respectives les températures d'inflammation correspondant aux pressions p , p' , p'' , etc. on en déduit l'influence de quantités croissantes ou décroissantes d'azote p_N , p'_N , p''_N ... sur la température d'inflammation d'un mélange ayant un rapport p_0/p_e donné et contenant une quantité $(p_e + p_0)$ d'éther et d'oxygène.



Nous avons étudié les quatre mélanges stoechiométriques suivants :



dont les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 18, 19, 20 et 21.

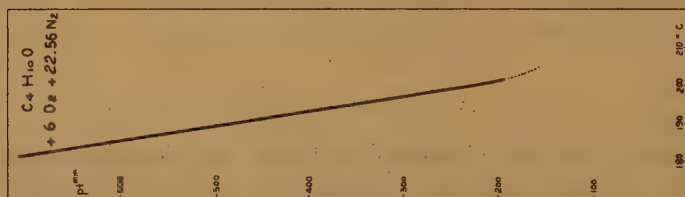


Fig. 18.

A titre d'exemple, nous donnons (tableau III) les valeurs utilisées pour déterminer l'influence de l'azote sur la température d'inflammation des mélanges ayant un rapport oxygène/éther égal à 6.

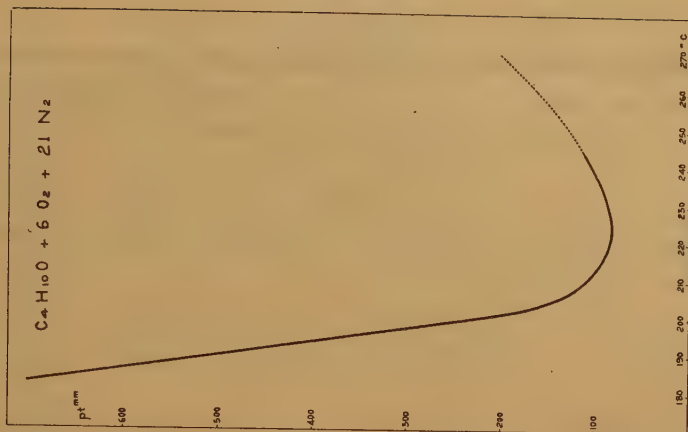


Fig. 19.

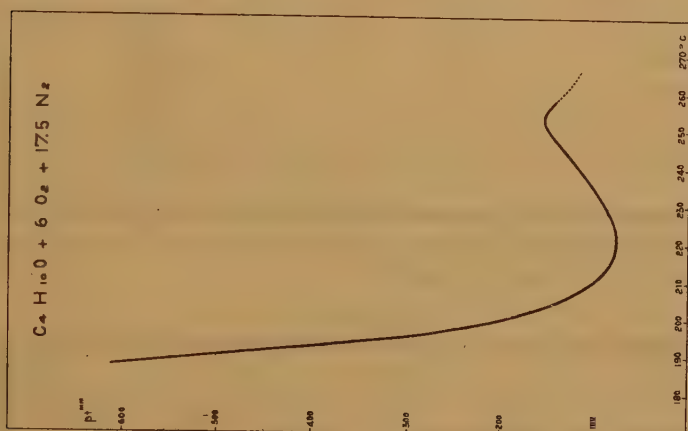


Fig. 20.

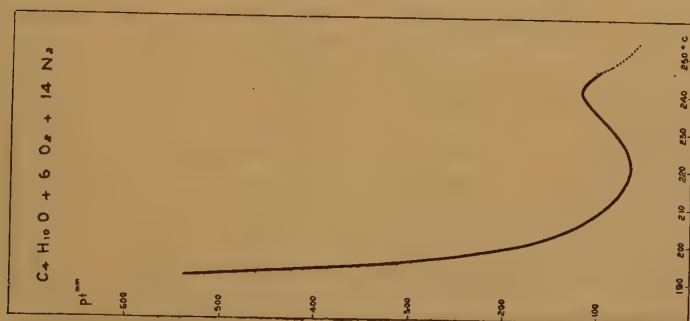


Fig. 21

TABLEAU III.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	p_e .	p_o .	$p_e + p_o$.	p_N .	P_t .	TEMPÉR.. D'INFL.
$C_4H_{10}O + 6 O_2 + 22,56 N_2$.	5	30	35	112,7	147,7	204,0
	10	60	70	225,4	295,4	197,0
	15	90	105	338,1	443,1	191,0
	20	120	140	450,8	590,8	185,0
	25	150	175	563,5	738,5	179,0
$C_4H_{10}O + 6 O_2 + 21,00 N_2$.	5	30	35	105,0	140,0	205,0
	10	60	70	210,0	280,0	197,5
	15	90	105	315,0	420,0	192,5
	20	120	140	420,0	560,0	187,5
	25	150	175	525,0	700,0	182,5
$C_4H_{10}O + 6 O_2 + 17,5 N_2$.	5	30	35	87,5	122,5	206,5
	10	60	70	175,0	245,0	198,0
	15	90	105	262,5	367,5	194,0
	20	120	140	350,0	490,0	191,0
	25	150	175	437,5	612,5	188,0
$C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14,0 N_2$.	5	30	35	70,0	105,0	208,0
	10	60	70	140,0	210,0	198,5
	15	90	105	210,0	315,0	195,0
	20	120	140	280,0	420,0	193,0
	25	150	175	350,0	525,0	191,0

Du tableau précédent on en déduit le tableau IV mettant en évidence l'influence de l'azote.

TABLEAU IV.

$p_o + p_e = 35 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	112,7 204,0	105,0 205,0	87,5 206,5	70,0 208,0
$p_o + p_e = 70 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	225,4 197,0	210,0 197,5	175,0 198,0	140,0 198,5
$p_o + p_e = 105 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	338,1 191,0	315,0 192,5	262,5 194,0	210,0 195,0
$p_o + p_e = 140 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	450,8 185,0	420,0 187,5	350,0 191,0	280,0 193,0
$p_o + p_e = 175 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	563,5 179,0	525,0 182,5	437,5 188,0	350,0 191,0

Mélanges $1,4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5,6 \text{ O}_2 + x \text{ N}_2$.

Les trois mélanges dont le rapport oxygène/éther est égal à 4, étudiés, sont les suivants :

- 1° $1,4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5,6 \text{ O}_2 + 17,5 \text{ N}_2$;
- 2° $1,4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5,6 \text{ O}_2 + 14, \text{ N}_2$;
- 3° $1,4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5,6 \text{ O}_2 + 10,5 \text{ N}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 22, 23 et 24.

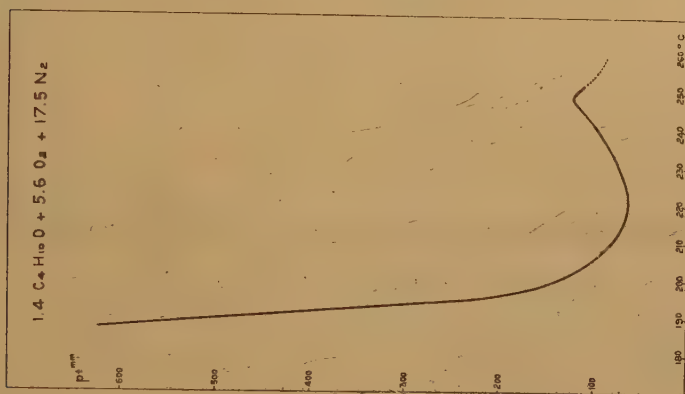


Fig. 22.

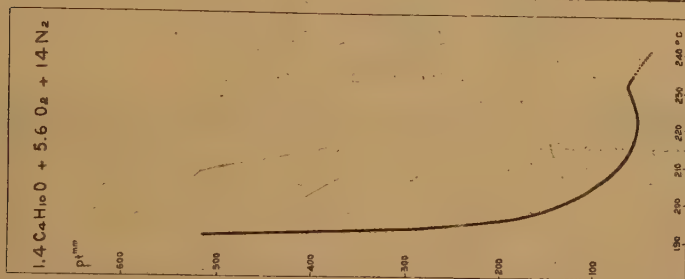


Fig. 23.

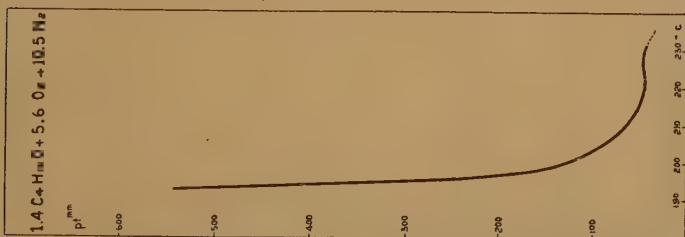


Fig. 24.

Le tableau V met en évidence l'influence de l'azote.

TABLEAU V.

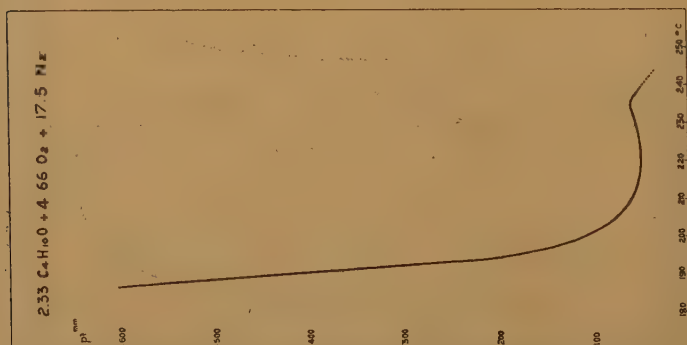
$p_o + p_e = 35 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 87,5 \\ 201,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70,0 \\ 203,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 52,5 \\ 204,5 \end{array} \right.$
$p_o + p_e = 70 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 175,0 \\ 194,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 140,0 \\ 195,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 105,0 \\ 197,5 \end{array} \right.$
$p_o + p_e = 105 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 262,5 \\ 192,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 210,0 \\ 193,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 157,5 \\ 195,5 \end{array} \right.$
$p_o + p_e = 140 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 350,0 \\ 190,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 280,0 \\ 192,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 210,0 \\ 194,5 \end{array} \right.$
$p_o + p_e = 175 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 437,5 \\ 187,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 350,0 \\ 191,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 262,5 \\ 193,5 \end{array} \right.$

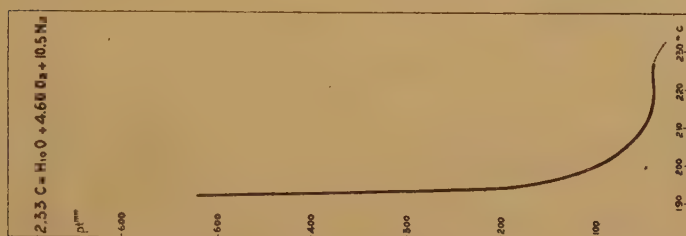
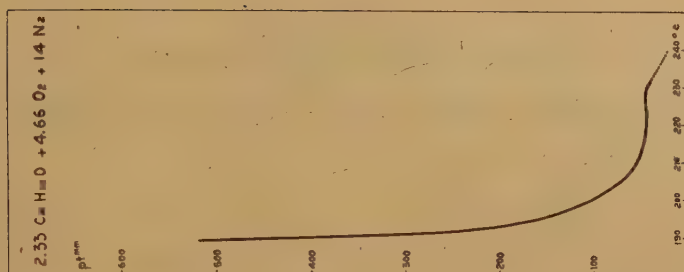
Mélanges $2,33 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4,66 \text{ O}_2 + x \text{ N}_2$.

Les trois mélanges dont le rapport oxygène/éther est égal à 2, étudiés sont les suivants :

- 1° $2,33 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4,66 \text{ O}_2 + 17,5 \text{ N}_2$;
- 2° $2,33 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4,66 \text{ O}_2 + 14, \text{ N}_2$;
- 3° $2,33 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4,66 \text{ O}_2 + 10,5 \text{ N}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 25, 26 et 27.





Le tableau VI suivant met en évidence l'influence de l'azote.

TABLEAU VI.

$p_o + p_e = 35 \text{ mm.} \dots$	$p_N \text{ mm.Hg.} \dots$	87,5	70,0	52,5
	T. l. °C.	198,5	199,5	200,5
$p_o + p_e = 70 \text{ mm.} \dots$	$p_N \text{ mm.Hg.} \dots$	175,0	140,0	105,0
	T. l. °C.	192,5	193,0	194,5
$p_o + p_e = 105 \text{ mm.} \dots$	$p_N \text{ mm.Hg.} \dots$	262,5	210,0	157,5
	T. l. °C.	190,0	191,0	193,0
$p_o + p_e = 140 \text{ mm.} \dots$	$p_N \text{ mm.Hg.} \dots$	350,0	280,0	210,0
	T. l. °C.	188,0	190,0	192,5
$p_o + p_e = 175 \text{ mm.} \dots$	$p_N \text{ mm.Hg.} \dots$	437,5	350,0	262,5
	T. l. °C.	186,0	189,0	192,0

Mélanges $3,5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 + x \text{ N}_2$.

Les trois mélanges équimoléculaires étudiés sont les suivants :

- 1° $3,5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 + 14, \text{ N}_2$;
- 2° $3,5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 + 10,5 \text{ N}_2$;
- 3° $3,5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 + 7, \text{ N}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 28, 29 et 30.



Fig. 28.

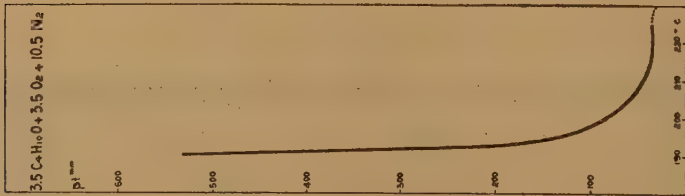


Fig. 29.

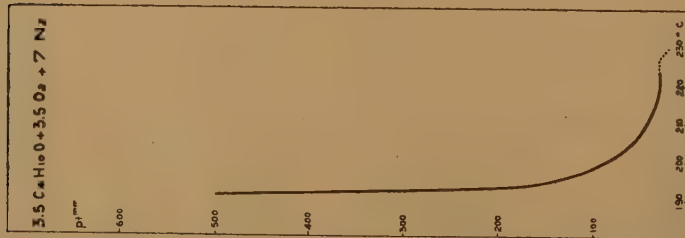


Fig. 30.

Le tableau VII suivant met en évidence l'influence de l'azote.

TABLEAU VII.

$p_o + p_e = 35 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{cc} 70,0 & 52,5 \\ 199,0 & 200,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 35,0 \\ 202,5 \end{array}$
$p_o + p_e = 70 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{cc} 140,0 & 105,0 \\ 193,0 & 194,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 70,0 \\ 194,5 \end{array}$
$p_o + p_e = 105 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{cc} 210,0 & 157,5 \\ 192,0 & 192,5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 105,0 \\ 193,0 \end{array}$
$p_o + p_e = 140 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{cc} 280,0 & 210,0 \\ 191,0 & 191,5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 140,0 \\ 192,0 \end{array}$
$p_o + p_e = 175 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots\dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots\dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{cc} 350,0 & 262,5 \\ 190,0 & 191,0 \end{array}$	$\begin{array}{c} 175,0 \\ 191,5 \end{array}$

Mélanges $4,66 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 2,33 \text{ O}_2 + x \text{ N}_2$.

Les deux mélanges dont le rapport oxygène/éther est égal à 0,5, étudiés sont les suivants :

1° $4,66 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 2,33 \text{ O}_2 + 14, \text{ N}_2$;

2° $4,66 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 2,33 \text{ O}_2 + 7, \text{ N}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 31 et 32.

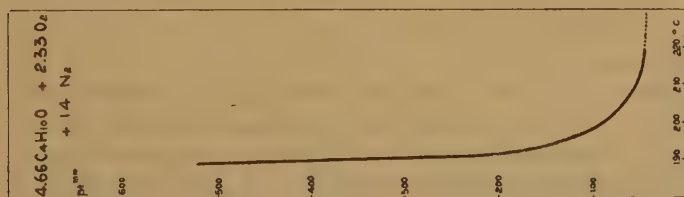


Fig. 31.

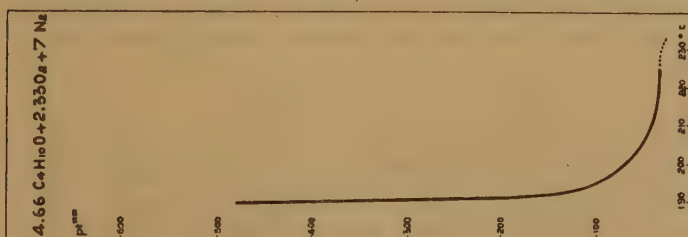


Fig. 32.

Le tableau VIII suivant met en évidence l'influence de l'azote.

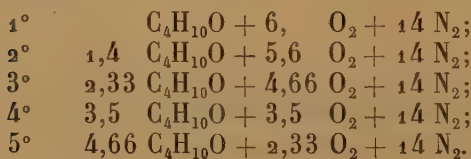
TABLEAU VIII.

$p_o + p_e = 35 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \dots \dots 70,0 \\ T, \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \dots \dots 198,0 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 35,0 \\ 199,5 \end{array}$
$p_o + p_e = 70 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \dots \dots 140,0 \\ T, \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \dots \dots 191,0 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 70,0 \\ 192,0 \end{array}$
$p_o + p_e = 105 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \dots \dots 210,0 \\ T, \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \dots \dots 190,5 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 105,0 \\ 191,0 \end{array}$
$p_o + p_e = 140 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \dots \dots 280,0 \\ T, \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \dots \dots 190,0 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 140,0 \\ 190,5 \end{array}$
$p_o + p_e = 175 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \dots \dots 350,0 \\ T, \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \dots \dots 189,5 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 175,0 \\ 190,0 \end{array}$

Les tableaux IV, V, VI, VII et VIII montrent que dans tous le cas une addition d'azote à un mélange éther-oxygène-azote abaisse sa température d'inflammation spontanée.

c. Influence du rapport oxygène/éther.

D'une façon générale, on a toujours constaté que l'enrichissement d'un mélange en combustible abaissait sa température d'inflammation jusqu'à une certaine concentration. Nos mesures précédentes nous ont donné les températures d'inflammation de séries de mélanges desquelles nous pouvons extraire quelques résultats intéressants au sujet de l'influence du rapport oxygène/éther. Il suffit en effet de comparer sous une même pression les températures d'inflammation de mélanges contenant une même quantité d'azote et des rapports oxygène/éther différents, comme par exemple :



Le tableau IX donne les températures d'inflammation de ces différents mélanges sous des pressions différentes.

TABLEAU IX.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	p_0/p_c .	PRESSION TOTALE en mm. de Hg.				
		500.	400.	300.	200.	100.
1	6,0	191,0	193,5	195,0	198,5	208,5
2	4,0	191,0	192,0	193,0	195,5	204,0
3	2,0	189,5	190,0	191,0	193,0	200,0
4	1,0	190,0	191,0	192,0	193,5	199,5
5	0,5	189,5	190,0	190,5	191,5	199,0

Ce tableau montre que la température d'inflammation sous une pression déterminée décroît légèrement lorsque le rapport oxygène/éther diminue. Il montre aussi que l'action de la pression sur la température d'inflammation se fait d'autant moins sentir que le mélange est plus riche. Par exemple, le mélange $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$ voit sa température d'inflammation passer de 191° sous 500 millimètres à $198^\circ,5$ sous 200 millimètres, tandis que le mélange $4,66 C_4H_{10}O + 2,33 O_2 + 14 N_2$ ne subit dans le même intervalle de pression, qu'une augmentation de sa température d'inflammation de 2° .

3. Mélanges éther-oxygène-gaz carbonique.

Nous avons déterminé les domaines d'inflammation de quelques mélanges éther-oxygène-gaz carbonique. Les flammes observées sont beaucoup plus pâles que dans le cas des mélanges éther-oxygène-azote, mais cependant le phénomène de combustion périodique est encore visible dans le même intervalle de température.

a. Influence de la pression.

Les courbes (fig. 33 à 38) sont sensiblement les mêmes que celles obtenues avec l'azote. Cependant la pression (jusqu'à 200 millimètres de mercure) agit encore moins que dans le cas de l'azote : la première partie des courbes étant plus verticale. Par exemple, la température d'inflammation du mélange $C_4H_{10}O$

+ 6 O₂ + 14 CO₂ passe de 193° sous 500 millimètres à 199° sous 200 millimètres, tandis que la température d'inflammation du mélange C₄H₁₀O + 6 O₂ + 14 N₂ passe de 191° sous 500 millimètres à 198° 5, sous 200 millimètres; on voit que pour une même diminution de pression, la température d'inflammation est élevée de 6° dans le cas du gaz carbonique alors qu'elle l'est de 7°5 dans le cas de l'azote.

b. Influence du gaz carbonique.

L'influence du gaz carbonique a été examinée sur les mélanges suivants :

- 1° 1,4 C₄H₁₀O + 5,6 O₂ + 17,5 CO₂;
- 2° 1,4 C₄H₁₀O + 5,6 O₂ + 14 CO₂;
- 3° 1,4 C₄H₁₀O + 5,6 O₂ + 10,5 CO₂.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 33, 34 et 35.

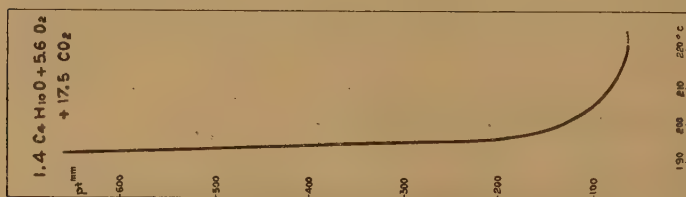


Fig. 33.

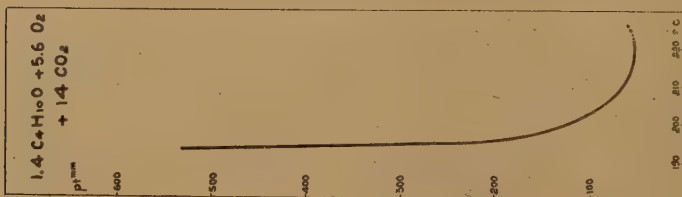


Fig. 34.

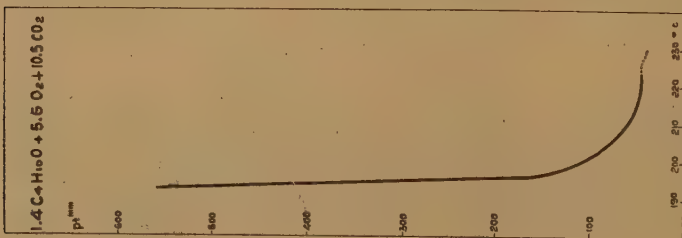


Fig. 35.

Le tableau X montre l'influence du gaz carbonique sur la température d'inflammation de ces mélanges.

TABLEAU X.

$p_o + p_c = 35 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} \text{ mm.Hg.} \dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 87,5 \\ 201,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70,0 \\ 201,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 52,5 \\ 202,5 \end{array} \right.$
$p_o + p_c = 70 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} \text{ mm.Hg.} \dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 175,0 \\ 195,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 140,0 \\ 195,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 105,0 \\ 196,0 \end{array} \right.$
$p_o + p_c = 105 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} \text{ mm.Hg.} \dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 262,5 \\ 194,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 210,0 \\ 194,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 157,5 \\ 195,0 \end{array} \right.$
$p_o + p_c = 140 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} \text{ mm.Hg.} \dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 350,0 \\ 193,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 280,0 \\ 193,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 210,0 \\ 194,0 \end{array} \right.$
$p_o + p_c = 175 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_{\text{CO}_2} \text{ mm.Hg.} \dots \\ \text{T. I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 437,5 \\ 192,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 350,0 \\ 193,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 262,5 \\ 193,5 \end{array} \right.$

Comme dans le cas des mélanges éther-oxygène-azote, une addition de gaz carbonique à un mélange éther-oxygène-gaz carbonique abaisse sa température d'inflammation spontanée. Ces constatations expérimentales sont absolument conformes à la théorie des réactions en chaînes.

c. Influence du rapport oxygène/éther.

Dans le but d'examiner l'influence du rapport oxygène-éther sur les températures d'inflammation des mélanges éther-oxygène-gaz carbonique, nous avons déterminé les domaines d'inflammation des mélanges suivants :

- 1° $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 6, \quad \text{O}_2 + 14 \text{ CO}_2$ (fig. 36);
- 2° $1,4 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 5,6 \text{ O}_2 + 14 \text{ CO}_2$ (fig. 34);
- 3° $2,33 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4,66 \text{ O}_2 + 14 \text{ CO}_2$ (fig. 37);
- 4° $3,5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 3,5 \text{ O}_2 + 14 \text{ CO}_2$ (fig. 38).

Le tableau XI donne les températures d'inflammation de ces divers mélanges sous des pressions différentes.

TABLEAU XI.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	p_o/p_e .	PRESSION TOTALE en mm. de Hg.				
		500.	400.	300.	200.	100.
1.....	6	193,0	194,5	196,0	199,0	206,0
2.....	4	193,0	194,0	195,0	195,5	202,0
3.....	2	192,0	193,0	194,0	195,0	199,5
4.....	1	190,5	191,0	191,5	192,0	198,0

Ce tableau montre que la température d'inflammation est abaissée à mesure qu'on diminue le rapport oxygène/éther ou en d'autres termes : la vitesse de réaction augmente comme la concentration en éther, ce qui a déjà été observé dans de nombreux cas, en particulier par Prettre (74) dans l'étude de l'oxydation du pentane. Cet auteur a trouvé que la vitesse de réaction des mélanges de pentane et d'oxygène augmente avec la concentration du mélange en pentane, jusqu'à la composition équimoléculaire. De même, Bone et Hill (6) dans le cas de l'oxydation de l'éthane ont obtenu des vitesses d'oxydation de plus en plus grandes à mesure que le rapport oxygène/éthane diminuait.

Comme le tableau IX, le tableau XI montre que l'influence de la pression sur la température d'inflammation se fait d'autant moins sentir que le mélange est plus riche; ainsi, la différence des températures d'inflammation entre 500 et 200 millimètres est de 6° pour le mélange $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 CO_2$, alors qu'elle n'est que de 1°5 pour le mélange $3,5 C_4H_{10}O + 3,5 O_2 + 14 CO_2$.

Comparaison entre l'azote et le gaz carbonique.

La comparaison entre les tableaux IX et XI montre que le point d'inflammation d'un mélange éther-oxygène-azote varie peu quand on remplace l'azote par le gaz carbonique. Aux fortes pressions, la température d'inflammation est légèrement élevée, aux faibles pressions elle est légèrement abaissée. L'azote et le gaz carbonique ont donc sensiblement la même action sur l'inflammation de l'éther.

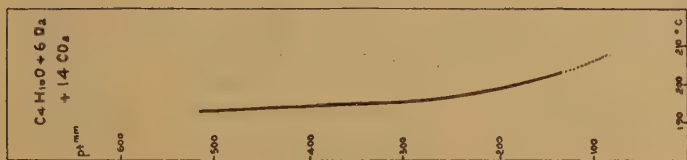


Fig. 36.

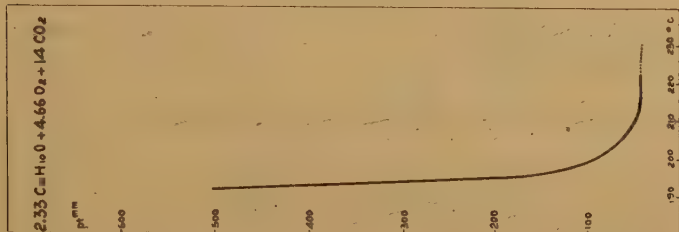


Fig. 37.

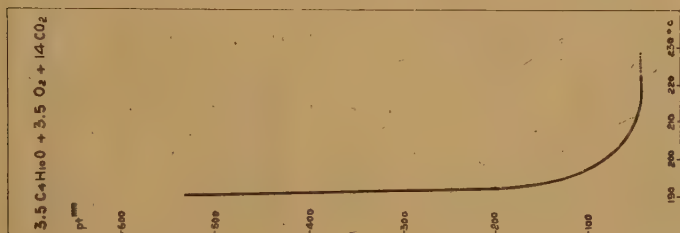


Fig. 38.

4. La pression critique d'inflammabilité.

Nous avons vu que toutes les courbes températures d'inflammation-pressions présentaient un minimum. Par analogie avec les domaines d'inflammation sous basse pression des gaz de faible poids moléculaire (voir introduction) et bien que ces domaines soient tout à fait différents dans le cas de l'éther, nous pouvons dire que le minimum correspond à la *pression critique d'inflammabilité* du mélange et nous pouvons appeler *température critique d'inflammabilité* la température à laquelle on observe ce minimum. Cette température critique a été trouvée constante pour tous les mélanges éther-oxygène-gaz inerte étudiés : elle est de $221^{\circ} \pm 0^{\circ}5$. Toujours par analogie avec l'inflammation des gaz de faible poids moléculaire, nous avons tenté de savoir si ce minimum obéissait à une loi déterminée. Après avoir calculé les pressions partielles d'oxygène et d'éther à ce minimum,

nous avons constaté que le produit des pressions partielles d'éther et d'oxygène au minimum est une constante aux erreurs d'expérience près, quelles que soient les valeurs des rapports oxygène/éther et azote/oxygène + éther. A la pression critique d'inflammabilité, on a donc la relation:

$$p_o \cdot p_e = \text{Constante} \neq 49.$$

Le tableau XII donne la valeur du produit $p_o \cdot p_e$ pour les différents mélanges étudiés.

TABLEAU XII.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	p_c .	$p_o + p_e$.	p_o/p_e .	p_c .	p_o .	$p_o \cdot p_e 10^{-2}$
$C_4H_{10}O + 6,0 O_2 + 21,0 N_2$..	81	20,2	6,0	2,9	17,2	0,50
$C_4H_{10}O + 6,0 O_2 + 17,5 N_2$..	77	22,0	6,0	3,1	18,8	0,59
$C_4H_{10}O + 6,0 O_2 + 14,0 N_2$..	68	22,0	6,0	3,1	18,8	0,59
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 17,5 N_2$..	62	17,7	4,0	3,5	14,2	0,50
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 14,0 N_2$..	52	17,3	4,0	3,5	13,9	0,48
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 10,5 N_2$..	44	17,6	4,0	3,6	14,1	0,50
$2,33 C_4H_{10}O + 4,66 O_2 + 17,5 N_2$..	50	14,3	2,0	4,8	9,5	0,45
$2,33 C_4H_{10}O + 4,66 O_2 + 14,0 N_2$..	42	14,0	2,0	4,7	9,3	0,435
$2,33 C_4H_{10}O + 4,66 O_2 + 10,5 N_2$..	36	14,4	2,0	4,8	9,6	0,46
$3,5 C_4H_{10}O + 3,5 O_2 + 14,0 N_2$..	42	14,0	1,0	7,0	7,0	0,49
$3,5 C_4H_{10}O + 3,5 O_2 + 10,5 N_2$..	35	14,0	1,0	7,0	7,0	0,49
$3,5 C_4H_{10}O + 3,5 O_2 + 7,0 N_2$..	28	14,0	1,0	7,0	7,0	0,49
$4,66 C_4H_{10}O + 2,33 O_2 + 14,0 N_2$..	43	14,3	0,5	9,5	4,8	0,46
$4,66 C_4H_{10}O + 2,33 O_2 + 7,0 N_2$..	32	16,0	0,5	10,7	5,3	0,57
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 17,5 CO_2$..	62	17,7	4,0	3,5	14,2	0,50
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 14,0 CO_2$..	52	17,3	4,0	3,5	13,9	0,48
$1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 10,5 CO_2$..	44	17,6	4,0	3,6	14,1	0,50
$2,33 C_4H_{10}O + 4,66 O_2 + 14,0 CO_2$..	42	14,0	2,0	4,7	9,3	0,435
$3,5 C_4H_{10}O + 3,5 O_2 + 14,0 CO_2$..	41	13,7	1,0	6,8	6,8	0,47

5. Le maximum et la pression limite d'inflammabilité.

D'une façon générale, les courbes deviennent très difficiles à déterminer (à cause de la pâleur des flammes) au delà de la température critique (221°) et le maximum n'a pu être obtenu relativement facilement que dans quelques cas (mélanges $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 17,5 N_2$, $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$, $1,4 C_4H_{10}O + 5,6 O_2 + 17,5 N_2$). Étant donné le nombre restreint de maxima obtenus, il nous a été impossible de voir s'il obéissait à une loi déterminée. Au delà du maximum, la courbe semble tendre asymptotiquement vers l'axe des températures; c'est la courbe des « pressions limites d'inflammabilité » et là encore, il y a beaucoup d'imprécision, pour les raisons déjà indiquées.

6. Influence de l'acétaldéhyde.

La figure 39 représente les courbes pressions-températures d'inflammation des mélanges suivants :

- 1° $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$;
- 2° $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2 + 0,1 CH_3CHO$;
- 3° $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2 + 0,2 CH_3CHO$;
- 4° $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2 + 0,5 CH_3CHO$.

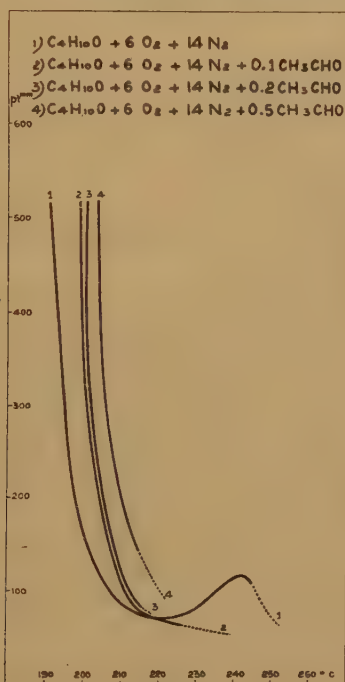


Fig. 39.

Les courbes 2, 3 et 4 montrent l'action inhibitrice de faibles quantités d'acétaldéhyde ajoutées au mélange $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$. Le rôle des inhibiteurs est expliqué de la façon suivante par la théorie des réactions en chaînes : les inhibiteurs dispersés dans le volume du mélange entrent en réaction avec les centres actifs (créateurs ou propagateurs de chaînes) et, les détruisant,

diminuent ainsi la longueur des chaînes, donc la vitesse de la réaction. Il s'ensuit que pour obtenir l'inflammation, la température à laquelle devra être porté le mélange sera plus élevée et comme conséquence, les flammes observées sont de plus en plus pâles à mesure que la quantité d'acétaldéhyde introduite dans le mélange augmente.

7. Influence de l'état de la surface du récipient de combustion.

Nous avons vu que la nature, l'état et les dimensions du récipient de combustion agissent en premier lieu sur la température d'inflammation d'un mélange. Au cours de notre travail, nous avons fait quelques observations sur l'état de la surface du récipient de combustion.

Nous avons toujours utilisé des « pyromètres » en verre Pyrex de mêmes dimensions (120 millimètres de longueur et 20 millimètres de diamètre intérieur).

Beaucoup de chercheurs en étudiant le phénomène de combustion lente de certains mélanges ont signalé la non-reproductibilité des expériences. A mesure qu'on répète la même expérience dans les mêmes conditions, la vitesse de la réaction croît d'une expérience à l'autre en tendant vers une limite (voir par exemple Kovalsky [46] à propos de l'oxydation de l'éthane). Nous nous sommes alors demandé si nos expériences d'inflammation allaient être reproductibles. Afin de vérifier cette reproductibilité, nous avons choisi l'un des mélanges étudiés comme mélange de référence (en l'occurrence le mélange $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$) et durant tout le cours de nos recherches, nous avons déterminé de temps à autre, son domaine d'inflammation. Nous n'avons jamais constaté la plus petite variation. La seule précaution prise était la suivante : avant de travailler avec un récipient neuf, nous faisons brûler (en quelques dizaines de flammes) une petite quantité d'un mélange riche en combustible. Il se peut qu'ainsi, on atteigne une limite et que l'activité de la surface, une fois cette limite atteinte, se maintienne constante.

La figure 40 représente les domaines d'inflammation du même mélange obtenus avec trois récipients de combustion identiques au point de vue nature (verre Pyrex) et dimensions. Les surfaces

de ces récipients présentent donc des différences d'activité au point de vue de l'inflammation. Elles sont plus ou moins aptes à

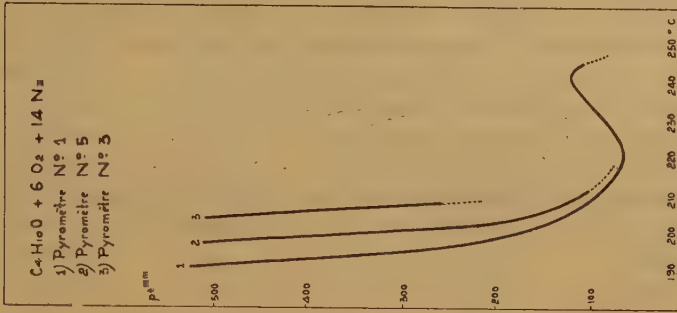


Fig. 40.

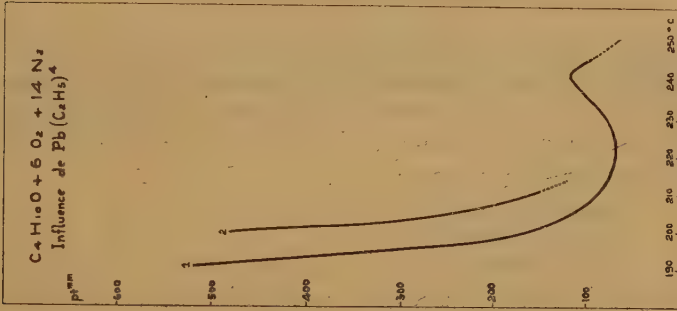


Fig. 41.

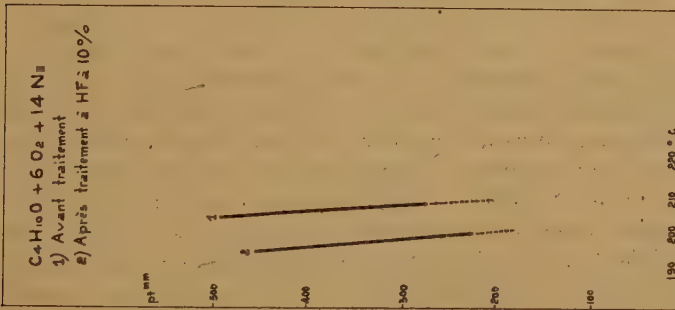


Fig. 42.

détruire les centres actifs propagateurs des chaînes et ainsi créent des différences de vitesses de réaction, d'où des différences de températures d'inflammation.

Storch (82) reprenant les travaux de Neumann et Serbinoff (64) a trouvé des valeurs différentes de la pression limite inférieure d'inflammabilité d'un mélange donné de méthane et d'oxygène. Il a traité son récipient de combustion à l'acide fluorhydrique et étudié l'influence du temps de contact de l'acide et de l'âge de la surface. La pression limite variait de 100 p. 100, suivant le temps de contact, mais le lavage à l'acide fluorhydrique avait pour conséquence « d'activer » la surface.

L'un de nos récipients, peu actif (courbe 3, fig. 40), a été traité pendant quinze minutes avec une solution d'acide fluorhydrique à 10 p. 100. La figure 41 montre que le résultat obtenu est assez important.

8. Influence du plomb-tétraéthyle.

La figure 42 montre l'action d'une trace infinitésimale de plomb-tétraéthyle sur les températures d'inflammation du mélange $C_4H_{10}O + 6 O_2 + 14 N_2$ (courbe 1). La courbe 2 a été obtenue en utilisant de l'éther contenant à l'état liquide 0,001 d'*éthyl-fluid* ayant la composition suivante :

Plomb-tétraéthyle	55
Dibromure d'éthylène	36
Monochloronaphtalène	9

Après avoir obtenu la courbe 2, nous avons cherché à obtenir de nouveau la courbe 1 (relative au même mélange, mais préparé avec de l'éther pur). Mais la nouvelle courbe coïncidait exactement avec la courbe 2. Nous avons alors pensé qu'il restait dans l'appareil des traces infimes de plomb-tétraéthyle. Après avoir fait le vide pendant douze heures à l'aide de la pompe à huile, les résultats n'ont pas varié. On a alors fait le vide à la trompe à vapeur de mercure en chauffant le pyromètre vers 400° pendant douze heures et nous n'avons constaté aucune amélioration. Après avoir refait le vide de la même façon plusieurs fois, il nous a été impossible de revenir à la courbe initiale. Nous en avons conclu qu'il y avait eu une modification définitive de l'état de la paroi.

Egerton et Gates (28) étudiant l'action des antidétonants et en particulier du plomb-tétraéthyle, découvert par Midgley (61) et cherchant à expliquer le mécanisme d'antichoc ont montré que les différents antidétonants (composés organo-métalliques) avaient

une action analogue à celle des métaux dont ils proviennent lorsque ceux-ci sont introduits dans le mélange gazeux à l'état très divisé (obtenu par pulvérisation cathodique). Sims et Mardles (80) ont confirmé leurs observations. Ils en ont conclu que l'anti-détonant en se dissociant, libérait des particules extrêmement ténues de métal. D'autre part, ces auteurs ont constaté que ce sont les métaux les plus oxydables qui ont la plus grande action anti-détonante. On en déduit que le métal, provenant ainsi de la décomposition du composé organo-métallique, s'oxyde et dans le cas du plomb-tétraéthyle il se forme de l'oxyde de plomb. Il n'y a alors rien d'étonnant à ce que l'on observe une modification définitive de l'état de la paroi, l'oxyde de plomb se combinant certainement aux silicates du verre Pyrex à la température de 200°.

D'autre part, la dissociation du plomb-tétraéthyle doit donner soit des radicaux libres, soit des atomes ou des molécules très actifs au moment même de la dissociation, ce qui explique l'effet inhibiteur du plomb-tétraéthyle.

CHAPITRE III.

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES À BASE D'ÉTHER PROPYLIQUE NORMAL.

Dans le but de comparer, au point de vue de l'inflammation, l'éther éthylique et l'éther propylique normal, nous nous sommes proposé d'examiner l'influence de la pression et de l'azote sur l'inflammation de ce dernier. On ne trouve dans la littérature aucun renseignement à ce sujet.

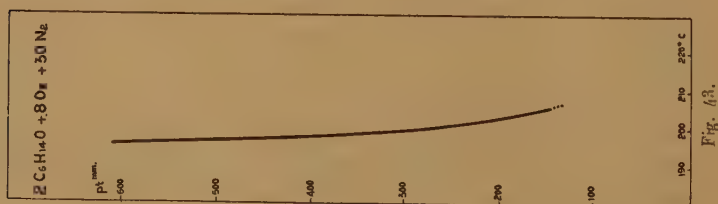
Nous sommes parti d'éther propylique normal commercial que nous avons distillé. La fraction retenue est passée entre $88^{\circ}9$ et $89^{\circ}1$ sous 760 millimètres. Son indice de réfraction, $n_D^{20} = 1,38086$, est peu différent de celui des tab'es $n_D^{20} = 1,3807$.

Les trois mélanges étudiés sont les suivants :

- 1° $2 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O} + 8 \text{ O}_2 + 30 \text{ N}_2$;
- 2° $2 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O} + 8 \text{ O}_2 + 25 \text{ N}_2$;
- 3° $2 \text{ C}_6\text{H}_{14}\text{O} + 8 \text{ O}_2 + 20 \text{ N}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 43, 44 et 45. L'inflammation de l'éther propylique est en tous points analogue à celle de l'éther éthylique (même allure des courbes pression-températures d'inflammation, même couleur des flammes, mêmes retards à l'inflammation).

Le tableau XIII montre l'influence de l'azote sur la température d'inflammation de ces mélanges.



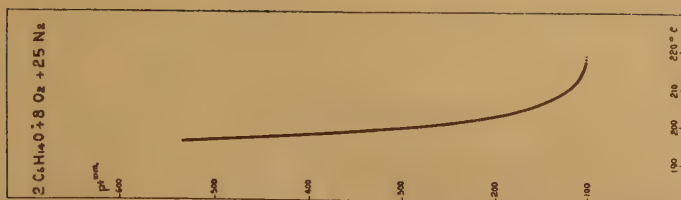


Fig. 44.

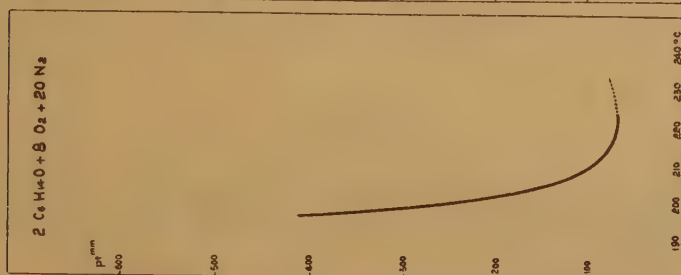


Fig. 45.

TABLEAU XIII.

$p_c + p_o = 50 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \\ 202,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 125,0 \\ 203,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100,0 \\ 204,5 \end{array} \right.$
$p_c + p_o = 75 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 225,0 \\ 199,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 187,5 \\ 200,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 150,0 \\ 201,5 \end{array} \right.$
$p_c + p_o = 100 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 300,0 \\ 197,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 250,0 \\ 198,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 200,0 \\ 198,5 \end{array} \right.$
$p_c + p_o = 125 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 375,0 \\ 196,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 312,5 \\ 197,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 250,0 \\ 197,5 \end{array} \right.$
$p_c + p_o = 150 \text{ mm.} \dots$	$\left\{ \begin{array}{l} p_N \text{ mm.Hg.} \dots \\ T. \text{ I. } ^\circ\text{C.} \dots \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 450,0 \\ 195,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 375,0 \\ 196,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 300,0 \\ 196,5 \end{array} \right.$

Ce tableau montre qu'une addition d'azote à un mélange éther propylique-oxygène-azote abaisse sa température d'inflammation spontanée.

CHAPITRE IV.

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES À BASE D'ACÉTALDÉHYDE.

1. Généralités.

Du point de vue de son inflammation, l'acétaldéhyde a été assez peu étudié. Prettre (73) a examiné sa combustion lente lumineuse

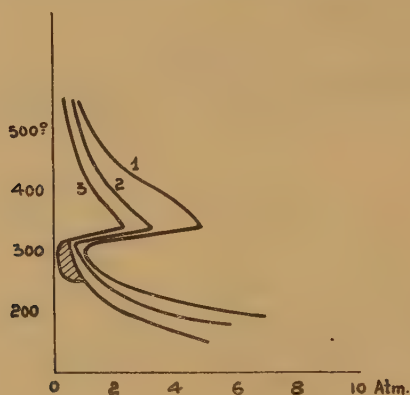


Fig. 46.

par la méthode dynamique du courant gazeux et a trouvé que la luminosité débutait vers 350°. Townend (93) a donné les courbes températures d'inflammation-pressions, déterminées par la méthode statique du pyromètre, de mélanges acétaldéhyde-air à 5,7 et 10 p. 100, jusqu'aux pressions de l'ordre de 8 atmosphères. La figure 46 reproduit ses résultats. Le domaine des flammes froides, relatif au mélange à 10 p. 100 (hachuré) montre qu'il débute sous les pressions inférieures à la pression atmosphérique vers 250°.

Il nous a semblé intéressant d'étudier, comme nous l'avons fait avec l'éther, l'inflammation de l'acétaldéhyde, d'en déterminer quelques domaines d'inflammation sous basse pression et d'examiner l'influence des gaz inertes.

L'acétaldéhyde que nous avons utilisé est de l'acétaldéhyde pur Merck que nous avons employé tel quel. Son indice de réfraction ($n_{389}^{20} = 1,3392$) légèrement différent de celui des tables ($n_{389}^{20} = 1,3316$) montre que cet aldéhyde est légèrement polymérisé. Nous avons pensé utiliser de l'aldéhyde absolument monomère, mais étant donnée sa grande vitesse de polymérisation, il nous aurait été impossible d'obtenir des résultats comparables durant tout le cours de nos expériences. La polymérisation tendant vers une limite, nous nous sommes assuré, avant de commencer nos expériences, que l'indice de réfraction ne variait plus. Ainsi les mélanges préparés avec ce produit, n'ont pas exactement la composition indiquée, mais ils restent comparables entre eux.

2. Influence de la pression.

Les courbes obtenues montrent que la pression agit beaucoup plus sur la température d'inflammation que dans le cas de l'éther. Une diminution de pression de 100 millimètres (de 300 à 200 millimètres) entraîne quelquefois une élévation de la température d'inflammation de plus de 10° . Ces courbes présentent un minimum encore plus aplati que dans le cas de l'éther.

Les flammes observées sont extrêmement violentes au voisinage du point d'inflammation sous des pressions supérieures à 300 millimètres de mercure. Aussi, nous n'avons pas fait de mesures au-dessus de 400 millimètres de mercure. Comme dans le cas de l'éther ces flammes pâlisent à mesure que la température augmente. Elles sont toujours bleues; leur intensité diminue rapidement avec la pression et à partir du minimum, au voisinage duquel nous n'avons pas observé le phénomène de combustion périodique, on observe un autre type de flamme. Pour les températures supérieures à celles correspondant au minimum, on observe à mesure que l'on abaisse la pression, une discontinuité dans l'aspect des flammes : nettes et rapides aux pressions relativement élevées, elles deviennent très floues à partir d'une certaine pression

et cette discontinuité est d'autant moins nette que la température est plus élevée et pour les températures supérieures à 350° on passe insensiblement de la flamme nette à la flamme floue, cette dernière voit encore son intensité diminuer à mesure que l'on abaisse la pression : elle disparaît progressivement. Pour ces raisons nous avons terminé nos courbes par une fourche en pointillé. L'allure générale est donc analogue à celle obtenue par Townsend pour le domaine de flammes froides au-dessous de la pression atmosphérique. Les retards à l'inflammation sont du même ordre que ceux mesurés lors de l'inflammation des mélanges à base d'éther, c'est-à-dire de quelques secondes seulement.

3. Influence de l'azote.

Afin de déterminer l'influence de l'azote sur les températures d'inflammation de l'acétaldéhyde, nous avons étudié les trois mélanges suivants :



Les domaines d'inflammation sont représentés par les figures 47, 48 et 49.

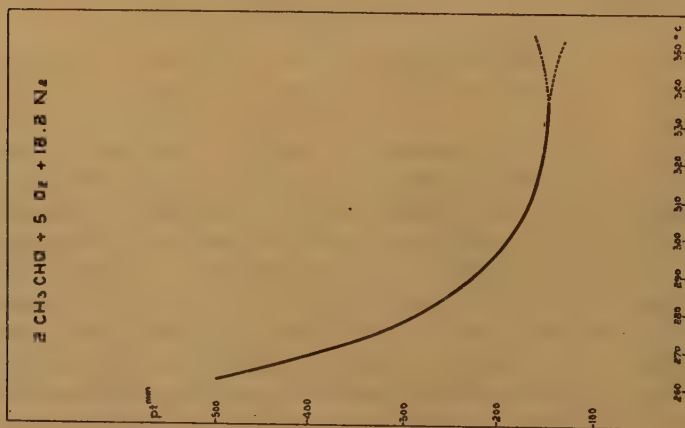


Fig. 47.

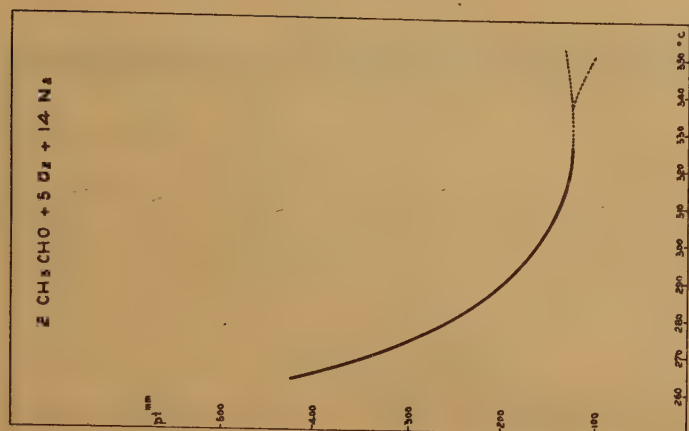


Fig. 48.

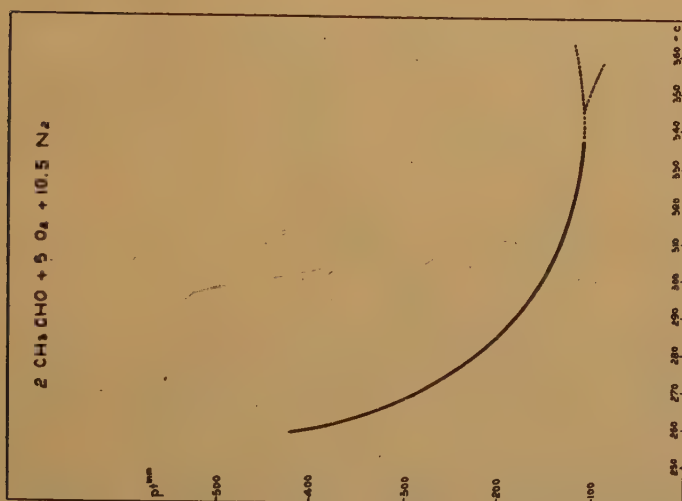


Fig. 49.

Le tableau XIV montre que comme dans les cas précédents, une addition d'azote à un mélange acétaldéhyde-oxygène-abaisse sa température d'inflammation spontanée.

TABLEAU XIV.

$p_a + p_o = 60 \text{ mm.} \dots$	$p_s \text{ mm.Hg.} \dots$	161,0	120,0	90,0
	T. I. °C.	290,5	294,0	300,5
$p_a + p_o = 80 \text{ mm.} \dots$	$p_s \text{ mm.Hg.} \dots$	214,8	160,0	120,0
	T. I. °C.	278,0	281,0	284,0
$p_a + p_o = 100 \text{ mm.} \dots$	$p_s \text{ mm.Hg.} \dots$	268,5	200,0	150,0
	T. I. °C.	271,0	273,5	275,0
$p_a + p_o = 120 \text{ mm.} \dots$	$p_s \text{ mm.Hg.} \dots$	322,0	240,0	180,0
	T. I. °C.	265,5	267,0	268,0

4. Influence comparée de trois gaz inertes.

Afin de comparer au point de vue de l'inflammation, les gaz inertes : azote, gaz carbonique et argon, nous avons étudié les trois mélanges suivants :

- 1° $2 \text{ CH}_3\text{CHO} + 5 \text{ O}_2 + 14 \text{ N}_2$;
- 2° $2 \text{ CH}_3\text{CHO} + 5 \text{ O}_2 + 14 \text{ A}$;
- 3° $2 \text{ CH}_3\text{CHO} + 5 \text{ O}_2 + 14 \text{ CO}_2$.

Les domaines d'inflammation sont représentés par la figure 50. Le tableau XV, déduit de la figure 50, montre que lorsqu'on remplace dans un mélange acétaldéhyde-oxygène-azote, l'azote par le gaz carbonique, la température d'inflammation n'est qu'extrêmement peu augmentée (0°5), tandis qu'en remplaçant l'azote par l'argon, la température d'inflammation est abaissée sensiblement. Des observations analogues ont été faites par Hinshelwood (43) qui, étudiant l'influence des gaz inertes sur la vitesse de réaction d'un mélange hydrogène-oxygène-azote a trouvé une augmentation de la vitesse de réaction, quand l'azote est remplacé par l'argon.

TABLEAU XV.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	PRESSION TOTALE en mm. de Hg.					
	400.	340.	300.	250.	200.	150.
$2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{O}_2 + 14\text{CO}_2$	265,5	270,0	274,0	280,5	289,0	305,5
$2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{O}_2 + 14\text{N}_2$	265,0	269,5	273,5	280,0	288,5	304,5
$2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{O}_2 + 14\text{A.}$	"	261,0	265,0	271,0	278,0	289,5

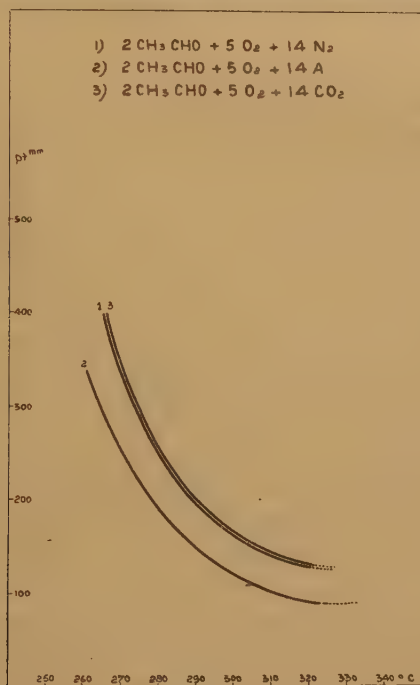


Fig. 50.

Signalons aussi que si les flammes observées ont le même aspect pour les deux premiers mélanges (azote et gaz carbonique) elles sont plus pâles pour le mélange avec l'argon, mais au point d'inflammation elles deviennent encore plus violentes que dans le cas de l'azote ou du gaz carbonique.

5. Influence du rapport oxygène/acétaldéhyde.

Les courbes représentées par les figures 48, 51, 52, 53 et 54 sont relatives aux mélanges suivants :

- | | | | | | | | | |
|----|-----|-------------------------|---|-----|--------------|---|----|--------------|
| 1° | 2 | CH_3CHO | + | 5 | O_2 | + | 14 | N_2 |
| 2° | 3 | CH_3CHO | + | 4 | O_2 | + | 14 | N_2 |
| 3° | 3,5 | CH_3CHO | + | 3,5 | O_2 | + | 14 | N_2 |
| 4° | 4 | CH_3CHO | + | 3 | O_2 | + | 14 | N_2 |
| 5° | 5 | CH_3CHO | + | 2 | O_2 | + | 14 | N_2 |

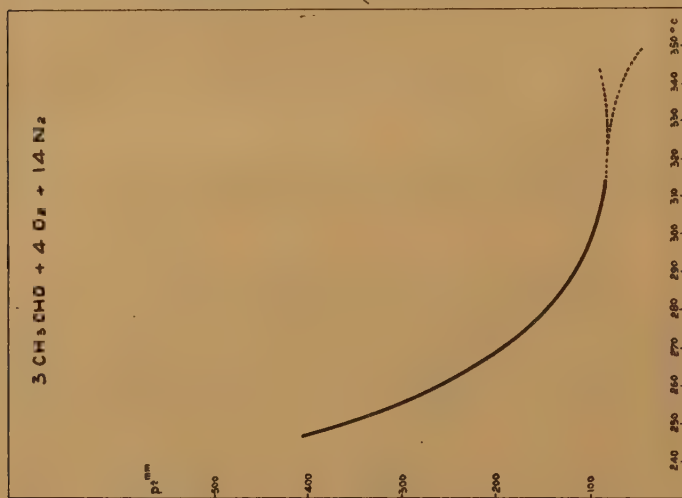


Fig. 51.

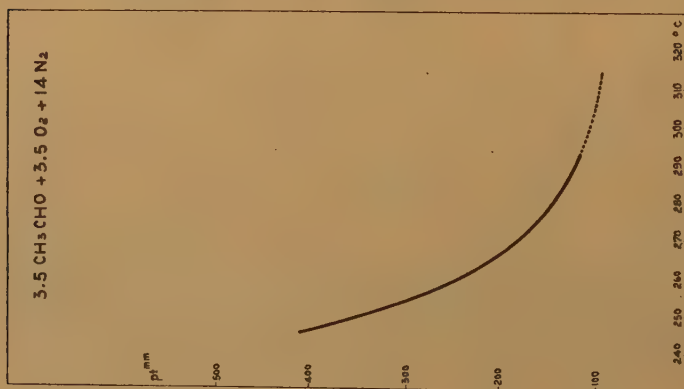
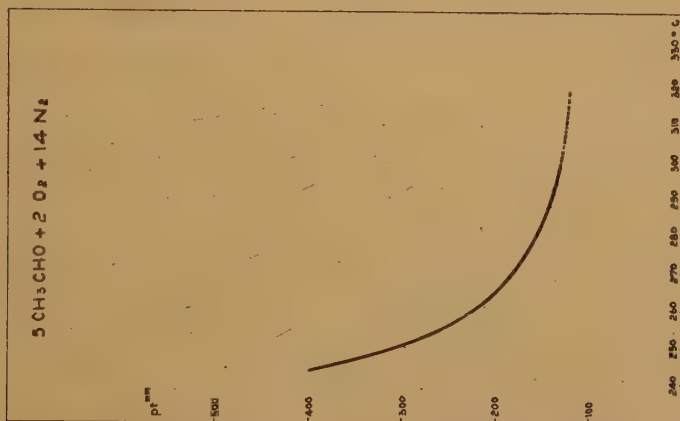
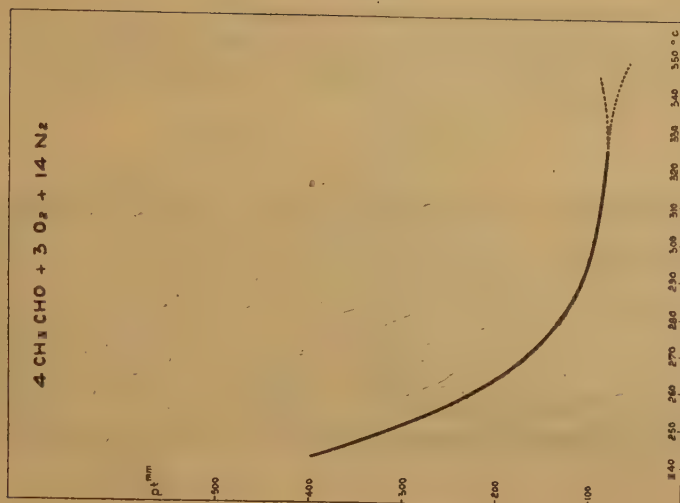


Fig. 52.



Le tableau XVI montre l'influence du rapport oxygène/acétaldéhyde sur les températures d'inflammation de mélanges contenant la même quantité d'azote.

Une diminution du rapport oxygène/acétaldéhyde provoque un léger abaissement du point d'inflammation, puis une légère augmentation. Le mélange $2 \text{ CH}_3\text{CHO} + 5 \text{ O}_2 + 14 \text{ N}_2$ présente des températures d'inflammation nettement plus élevées que

celles des autres mélanges, mais cet écart peut s'expliquer par le fait que l'acétaldéhyde utilisé était légèrement polymérisé et qu'ainsi ce mélange stoechiométrique est en réalité plus pauvre que sa formule ne le représente.

TABLEAU XVI.

MÉLANGE ÉTUDIÉ.	PRESSION TOTALE en mm. de Hg.					
	400.	350.	300.	250.	200.	150.
2 Ac. + 5 O ₂ + 14N ₂ .	265.0	268.5	273.5	280.0	288.5	304.5
3 Ac. + 4 O ₂ + 14N ₂ .	247.0	251.0	255.0	261.5	269.0	278.5
3,5 Ac. + 3,5 O ₂ + 14N ₂ .	245.5	249.5	254.0	259.5	265.5	278.0
4 Ac. + 3 O ₂ + 14N ₂ .	242.0	246.0	251.0	256.5	263.0	274.0
5 Ac. + 2 O ₂ + 14N ₂ .	244.0	247.0	251.0	257.0	265.5	281.5

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Après un bref exposé de l'état actuel de la question de l'inflammation des mélanges gazeux combustibles, nous indiquons les raisons qui nous ont incité à entreprendre le présent travail. L'examen des différentes méthodes d'étude utilisées pour la détermination des températures d'inflammation nous a conduit à adopter la méthode statique du pyromètre; nous décrivons l'appareil utilisé pour nos déterminations.

L'étude de l'inflammation des mélanges éther-oxygène-gaz inerte nous a révélé trois types de flammes : les flammes bleues ou flammes froides, observées dans la majorité de nos expériences; les flammes jaunes ou flammes chaudes, observées sous des pressions relativement élevées et seulement avec des mélanges riches en éther; enfin, dans l'intervalle de température $215-225^{\circ}$, les flammes multiples, conséquence du phénomène de combustion périodique.

Les courbes pressions-températures d'inflammation, obtenues avec les mélanges éther-oxygène-gaz inerte ont toutes la même allure générale : un abaissement de pression élève la température d'inflammation puis aux basses pressions (inférieures à 100 millimètres de mercure) les courbes présentent un minimum et ensuite un maximum. Ce type de courbes n'a jamais été rencontré aux pressions inférieures à la pression atmosphérique. Au minimum, appelé point critique d'inflammabilité, une loi simple lie les pressions partielles d'oxygène et d'éther : leur produit est constant, quels que soient les rapports oxygène/éther et azote/oxygène + éther.

Une addition de gaz inerte (azote ou gaz carbonique) à un mélange éther-oxygène-gaz inerte abaisse sa température d'inflammation, ce qui est conforme à la théorie des réactions en chaînes; les deux gaz inertes, azote et gaz carbonique ont sensiblement la même action sur l'inflammation de l'éther. Dans le cas des mélanges contenant une même quantité de gaz inerte, la température d'inflammation est abaissée avec le rapport oxygène/éther.

Un inhibiteur, l'acétaldéhyde, ajouté en petite quantité à un mélange éther-oxygène-azote élève sa température d'inflammation.

Différents récipients de combustion, de dimensions identiques, ont donné des résultats différents pour un même mélange, ce que nous avons attribué à des différences d'état des surfaces. Le lavage à l'acide fluorhydrique de l'un de ces récipients a eu pour conséquence de provoquer l'inflammation du même mélange sous une même pression, à une température inférieure de plusieurs degrés.

L'inflammation de l'éther propylique est en tous points analogue à celle de l'éther éthylique, en particulier une addition d'azote à un mélange éther propylique-oxygène-azote abaisse sa température d'inflammation.

L'étude de l'inflammation des mélanges acétaldéhyde-oxygène-gaz inerte nous a montré que la pression agit beaucoup plus sur les températures d'inflammation que dans le cas des mélanges avec l'éther. Le minimum de ces courbes est très aplati et difficile à déterminer. Les flammes, toujours bleues, sont très violentes au-dessus de 300 millimètres et au voisinage du point d'inflammation.

Une addition d'azote à un mélange acétaldéhyde-oxygène-azote abaisse sa température d'inflammation.

Un mélange acétaldéhyde-oxygène-azote dans lequel on a remplacé l'azote successivement par le gaz carbonique et l'argon nous a permis de comparer au point de vue de l'inflammation ces trois gaz inertes : l'azote et le gaz carbonique ont sensiblement la même action (ce que nous avons déjà constaté dans le cas de l'éther) mais l'argon est beaucoup plus actif : les températures d'inflammation sont abaissées de plusieurs degrés.

Enfin, les températures d'inflammation des mélanges contenant la même quantité de gaz inerte, diminuent en même temps que le rapport oxygène/acétaldéhyde.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. ALEYA (H. N.) et HABER (F.). — *Zts. Ang. Chem.* 18 (1930), 441.
Zts. Phys. Chem. B. 10 (1930), 193.
2. ALILAIRE (E.). — *Comptes rendus* 168 (1919), 729.
3. BÄCKSTRÖM (H. L. J.). — *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), 1460.
Trans. Farad. Soc. 24 (1928), 601.
4. BENNETT (J. A. J.) et MARDLES (E. W. J.). — *J. Chem. Soc.* (1927), 3155.
5. BODENSTEIN (M.). — *Zts. Elektroch.* 19 (1913), 836.
Zts. Phys. Chem. 85 (1913), 329.
6. BONE (W. A.) et HILL (S. G.). — *Proc. Roy. Soc. A* 129 (1930), 434.
7. BONE (W. A.) et TOWNEND (D. T. A.). — *Flame and Combustion in Gases*,
1 vol. Longmans, édit. Oxford (1927).
8. BRÜCKNER (H.) et SCHÖNEBERGER (R.). — *Brennst. Chem.* 16 (1933), 290
9. CALLENDAR (H. L.). — *Eng.* 123 (1927), 147, 182 et 210.
10. CASSEL (H.). — *Ann. der Phys.* [IV] 51 (1916), 685.
11. CHRISTIANSEN (J. A.). — *J. Phys. Chem.* 28 (1924), 145.
12. CHRISTIANSEN (J. A.) et KRAMERS (H. A.). — *Zts. Phys. Chem.* 104 (1923),
451.
13. COSSLETT (V. E.) et GARNER (W. E.). — *Trans. Farad. Soc.* 26 (1930), 190.
14. COWARD (H. F.). — *J. Chem. Soc.* (1934), 1382.
15. COWARD (H. F.) et GUEST (P. G.). — *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927), 2479.
16. DAVY (H.). — *Ann. Phys. Chim.* [II] 1 (1816), 136; 4 (1817), 237 et
260.
Collected Works vol. 6. Researches on flame.
17. DIXON (H. B.). — *Trans. Chem. Soc.* 97 (1910), 674.
18. DIXON (H. B.). — *Colliery Guardian* 68 (1923), 1.
Rec. Trav. Chim. P-B 46 (1925), 305.
19. DIXON (H. B.). — *The Nature* 120 (1925), 303.
20. DIXON (H. B.). — *Rep. Imp. Mot. Trans. Conf.* London (1925).
21. DIXON (H. B.), BRADSHAW (L.) et CAMPBELL (C.). — *Trans. Chem. Soc.* 105
(1914), 2027.
22. DIXON (H. B.) et COWARD (H. F.). — *J. Chem. Soc.* 98 (1909), 514.
23. DIXON (H. B.) et CROFTS (J. M.). — *J. Chem. Soc.* 105 (1914), 2036.
24. DIXON (H. B.) et HIGGINS (W. F.). — *Mem. Manchester Phil. Lit. Soc.* 69
(1925), 19.
Trans. Farad. Soc. 22 (1926), 267.

25. DIXON (H. B.) et HIGGINS (W. F.). — *Mem. Manchester Phil. Lit. Soc.* 69 (1924), 21; 71 (1926), 31; 73 (1929), 221.
26. DUMANOIS (P.) et MONDAIN-MONVAL (P.). — *Comptes rendus* 187 (1928), 892.
Ann. Off. Nat. Comb. Liq. 3 (1929) 892.
27. DUMANOIS (P.), MONDAIN-MONVAL (P.) et QUANQUIN (B.). — *Comptes rendus* 189 (1929), 917.
28. EGERTON (A. C.) et GATES (S. F.). — *J. of Inst. Petro. Techn.* 13 (1927), 244 256, 273 et 281.
29. EMICH (F.). — *Mon. Heft f. Chem.* 21 (1900), 1061.
30. FALK (H. G.). — *J. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 1517; 29 (1907), 1336.
Ann. der Phys. [IV] 24 (1907), 450.
31. FICHEROULLE et LACAPE (1936). — *Travaux du Service des Poudres, non publiés.*
32. FREITAG (F.). — *Metall. Abs.* 3 (1931), 85.
33. FROST (A. A.) et ALEYA (H. N.). — *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933), 3227.
34. GARNER (W. E.) et GOMM (A. S.). — *Trans. Farad. Soc.* 24 (1928), 470.
35. GILL (J.), MARDLES (E.) et TETT (H.). — *Trans. Farad. Soc.* 24 (1928), 574.
36. GOLDMANN (F.). — *Zts. Phys. Chem.* B5 (1929), 313.
37. HINSHELWOOD (C. N.). — *The kinetics of chemical changes in gaseous systems.* 1 vol. Clarendon Press, édit. Oxford (1933).
38. HINSHELWOOD (C. N.) et GIBSON (C. H.). — *Proc. Roy. Soc.* 119 (1928), 591.
39. HINSHELWOOD (C. N.) et GRANT (G. H.). — *Proc. Roy. Soc.* 141 (1933), 29.
40. HINSHELWOOD (C. N.) et MOELWYN-HUGHES (E. A.). — *Proc. Roy. Soc.* 138 (1932), 311.
41. HINSHELWOOD (C. N.) et THOMPSON (H. W.). — *Proc. Roy. Soc.* 122 (1929), 610.
42. HINSHELWOOD (C. N.), HADMAN (G.) et THOMPSON (H. W.). — *Proc. Roy. Soc.* 138 (1932), 297.
43. HINSHELWOOD (C. N.) et WILLIAMSON (A. T.). — *The reaction between hydrogen and oxygen.* 1 vol. Clarendon Press, édit. Oxford (1934).
44. HOLM (H.). — *Zts. Ang. Chem.* 26 (1913), 273.
45. JONES (G. W.), YANT (W. P.), MILLER (W. E.) et KENNEDY (R. E.). — *Rep. of Invest.* 3284 (1935). *Dep. of Int. Bureau of Mines.*
46. KOVALSKY (A. A.), SADOWNIKOFF (P. J.) et TCHIRCHOFF (N. M.). — *J. Chim. Phys. Russe* [IV] 1 (1933), 50.
47. LE FLOCH (G.). — *Rev. Ind. Min.* 175 (1928), 143.
48. LEWIS (J. S.). — *J. Chem. Soc.* 130 (1927), 1555; 132 (1929), 759 et 133 (1930), 58.
49. MAC CLELLAND (J. A.) et GILL (F.). — *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.* 16 (1920), 109.
50. MAC DAVID (J. W.). — *J. Chem. Soc.* 111 (1917), 1003.

51. MALLARD (E.) et LE CHATELIER (H.). — *Comptes rendus* 91 (1880), 825.
 — — — — — *J. de Phys.* 1 (1882), 173.
 — — — — — *Ann. des Mines* 4 (1883), 274.
 — — — — — *Recherches expérimentales et théoriques*
 sur la combustion des mélanges gazeux
 explosifs. 1 vol. Paris 1883.
52. MARDLES (E. W. J.). — *Trans. Farad. Soc.* 27 (1931), 681.
53. MASON (W.) et WHEELER (R. V.). — *J. Chem. Soc.* 121 (1922), 2079;
 125 (1924), 1809.
54. MASSON (H. J.) et HAMILTON (W. F.). — *Ind. and Eng. Chem.* 19 (1927),
 1335.
55. MEYER (V.). — *Ber. Deut. Chem. Gesel.* 26 (1893), 429.
56. MEYER (V.) et ASKENASY (F.). — *Pogg. Ann.* 269 (1892), 49.
57. MEYER (V.) et FREYER (F.). — *Ber. Deut. Chem. Gesel.* 25 (1892), 622.
 — — — — — *Zts. Phys. Chem.* 1 (1893), 28.
58. MEYER (V.) et KRAUSE (A.). — *Pogg. Ann.* 269 (1891), 85.
59. MEYER (V.) et MUNCH (A.). — *Ber. Deut. Chem. Gesel.* 26 (1893), 2421.
60. MEYER (V.) et RAUM (W.). — *Ber. Deut. Chem. Gesel.* 28 (1894), 2904.
61. MIDGLEY (T.). — *J. Soc. Aut. Eng.* 10 (1922), 7, 218, 374 et 451.
 — — — — — *J. Soc. Eng. Chem.* 14 (1922), 589, 849 et 894.
62. MOORE (H.). — *J. Soc. Chem. Ind.* 36 (1917), 109.
 — — — — — *Autom. Eng.* 10 (1920), 199.
63. NERNST (W.). — *Theoretische Chemie. Buch* [IV]. Teil 4. *Reaktions-*
 geschwindigkeit und Temperatur.
64. NEUMANN (M. B.) et SERBINOFF (A. I.). — *Physik Z. der Sowjetunion* 4 (1933),
 433.
65. PERKIN (W. H.). — *J. Chem. Soc.* 41 (1882), 363.
66. PIGNOT (A.). — *Comptes rendus* 182 (1926), 376. Thèse Paris 1926.
 — — — — — *VI^e Congrès de Chimie industrielle* (1926), 346.
67. PIGNOT (A.) et AUBERT (M.). — *Chim. et Ind.* 21 n^o 2 bis (1921), 131.
68. PIGNOT (A.), AUBERT (M.) et DUMANOIS (P.). — *Comptes rendus* 186 (1928),
 1298.
69. PIGNOT (A.); AUBERT (M.) et VILLEY (J.). — *Comptes rendus* 185 (1927),
 1111.
70. PRETTRE (M.). — *Réactions en chaînes.* 2 vol. Paris 1936 (Act. Sci. et Ind.).
71. PRETTRE (M.). — Thèse Paris 1931.
 — — — — — *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 1 (1931), 7 et 2 (1931), 26.
72. PRETTRE (M.). — Thèse Paris 1931.
 — — — — — *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 3 (1931), 533.
73. PRETTRE (M.). — *L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux.*
 2 vol. Paris (1933) (Act. Sci. et Ind.).
74. PRETTRE (M.). — *Ann. Off. Nat. Comb. Liq.* 4 (1936), 669.
75. SAGULIN (A. V.). — *Z. Phys.* 48 (1928), 571.
76. SAGULIN (A. V.). — *Z. Phys. Chem.* 1B (1928), 275.

77. SEMENOFF (N. N.). — *Chemical kinetics and chain reactions*. 1 vol. Clarendon Press, édit. Oxford (1935).
78. SEMENOFF (N. N.). — *Z. für Phys.* 48 (1928), 571.
79. SEMENOFF (N. N.), SAGULIN (A. V.), KOVALSKY (A.) et KOPP (D.). — *Z. Phys. Chem.* 6B (1930), 307.
80. SIMS (C. J.) et MARDLES (E. W. J.). — *Trans. Farad. Soc.* 22 (1926), 363.
81. SMITHELLS (A.). — *British Assoc. Rep.* (1907), 469.
82. STORCH (H. H.). — *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), 685.
83. TAFFANEL (J.) et LE FLOCH (G.). — *Comptes rendus* 156 (1913), 1544; 157 (1913), 469, 595 et 714.
84. TANAKA (Y.) et NAGAI (Y.). — *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 29 (1926), 266.
85. THOMPSON (H. W.). — *Z. Phys. Chem.* 10 B (1930), 273.
86. THOMPSON (H. W.) et KEARTON (C. F.). — *Z. Phys. Chem.* 14 B (1931), 359.
87. THOMPSON (J. N.). — *Ind. and Eng. Chem.* 21 (1929), 134.
88. TIZARD (H. T.). — *Proc. of N. W. Coast Inst. Eng.* 31 (1921), 381.
89. TIZARD (H. T.) et PYE (D. R.). — *Phil. Mag.* [IV] 44 (1922), 79; [VII] 1 (1926), 1094.
90. TOWNEND (D. T. A.) et COHEN (L. L.). — *J. Soc. Chem. Ind.* 53 (1934), 267.

— — — — —

Proc. Roy. Soc. 146 (1934), 113.
91. TOWNEND (D. T. A.) et CHAMBERLAIN (E. A. C.). — *Proc. Roy. Soc.* 154 (1936), 95; 158 (1937), 415.
92. TOWNEND (D. T. A.) et MANDLEKAR (M. R.). — *Proc. Roy. Soc.* 141 (1933), 484; 143 (1933), 118; 146 (1934), 113.
93. TOWNEND (D. T. A.), CHAMBERLAIN (E. A. C.) et KANE (D. T. A.). — *J. Chem. Soc.* (1937), 436.
94. WHITE (A. G.) et PRICE (T. W.). — *J. Chem. Soc.* 115 (1919), 1462.
95. WHITE (A. G.) et PRICE (T. W.). — *J. Chem. Soc.* 115 (1919), 1248.

TABLE DES MATIÈRES.

INTRODUCTION :	PAGES.
1° Définitions et historique	11
2° Plan du mémoire	24
CHAPITRE I. — Méthode et appareil :	
1° Examen des différentes méthodes de détermination des températures d'inflammation.....	26
2° La méthode du pyromètre.....	27
3° Description de l'appareil utilisé.....	29
4° Mode opératoire.....	32
CHAPITRE II. — L'inflammation des mélanges à base d'éther éthylique :	
1° Généralités.....	35
2° Mélanges éther-oxygène-azote.....	41
a. Influence de la pression.....	41
b. Influence de l'azote.....	43
c. Influence du rapport oxygène-éther.....	52
3° Mélanges éther-oxygène-gaz carbonique.....	53
a. Influence de la pression.....	53
b. Influence du gaz carbonique.....	54
c. Influence du rapport oxygène-éther.....	55
4° La pression critique d'inflammabilité.....	57
5° Le maximum et la pression limite d'inflammabilité.....	58
6° Influence de l'acétaldéhyde.....	59
7° Influence de l'état de la surface du récipient de combustion.....	60
8° Influence du plomb-tétraéthyle.....	62
CHAPITRE III. — L'inflammation des mélanges à base d'éther propylique.	64
CHAPITRE IV. — L'inflammation des mélanges à base d'acétaldéhyde :	
1° Généralités.....	66
2° Influence de la pression.....	67
3° Influence de l'azote.....	68
4° Influence comparée de trois gaz inertes.....	70
5° Influence du rapport oxygène-acétaldéhyde.....	72
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	75
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.....	77
TABLE DES MATIÈRES	81

SECONDE THÈSE.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE DE LA COMBUSTION DES GAS-OILS
DANS LE MOTEUR DIESEL.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 9 novembre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 10 novembre 1937.

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université,

Signé : L. BRUNTZ.

